



Inês Machado Sousa de Moraes

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

Influência da Dessilicação de Zeólitos na Pirólise Catalítica do Polietileno

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professora Doutora Maria Amélia
Nortadas Duarte de Almeida Lemos, IST/UTL

Co-orientador: Professora Doutora Isabel Maria de
Figueiredo Ligeiro da Fonseca, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Vogal: Prof. Doutora Maria Amélia Nortadas Duarte de Almeida
Lemos



Inês Machado Sousa de Moraes

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e
Bioquímica

Influência da Dessilicação de Zeólitos na Pirólise Catalítica do Polietileno

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Professora Doutora Maria Amélia
Nortadas Duarte de Almeida Lemos, IST/UTL

Co-orientador: Professora Doutora Isabel Maria de
Figueiredo Ligeiro da Fonseca, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Vogal: Prof. Doutora Maria Amélia Nortadas Duarte de Almeida
Lemos



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Copyright ©Inês Machado Sousa de Morais, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

A elaboração deste trabalho não teria sido possível sem a preciosa colaboração, compreensão e ajuda por parte de algumas pessoas. Por isso, gostava de agradecer:

Primeiro, a três pessoas excepcionais, orientadores da minha tese, que me aceitaram como sua aluna de mestrado, permitindo-me desenvolver todo o estudo presente nesta dissertação, a Professora Doutora Maria Amélia Lemos, o Professor Doutor Francisco Lemos e a Professora Doutora Isabel Fonseca. Muito obrigada por toda a disponibilidade, compreensão, ajuda, incentivo, por todos os conhecimentos científicos que me transmitiram, enriquecendo-me, por todas as experiências novas que me proporcionaram. Foram, sem dúvida, incansáveis.

A todos os colegas que, durante este trabalho, partilharam comigo o laboratório, em especial à Mafalda Ventura. Obrigada pelo carinho, pela disponibilidade constante para me ajudar, pelos ensinamentos, pelo ambiente bem-disposto de trabalho que juntas criámos.

A todos os meus amigos, colegas e professores, que me incentivaram ao longo deste meu percurso e me deram sempre força para continuar. Não posso deixar de referir o nome de três amigas que, principalmente nesta fase final, me apoiaram e aconselharam, encorajando-me a nunca desistir e demonstrando-me a enorme amizade que nos une. À Sara Silva, à Mafalda Correia e à Filipa Lourenço, um muito obrigado. Sem elas, teria sido muito mais difícil.

À minha família, claro! Especialmente, aos meus pais e ao meu irmão por todo o apoio, amor e força que sempre me deram. Obrigada por terem sido também uma motivação para mim. Obrigada por me “obrigarem” a não desistir.

A todos e em especial a cada um, Muito Obrigada!

Resumo

Neste trabalho foram realizadas análises à degradação térmica e degradação catalítica de polietileno de alta densidade (PEAD) e de resíduos plásticos de cabos eléctricos, utilizando técnicas de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).

Analysaram-se amostras de polietileno de alta densidade puro e do mesmo polímero com vários catalisadores. Analysaram-se também amostras de resíduos plásticos de cabos eléctricos (mistura de polietileno, polipropileno e outros compostos), sem e com catalisador.

Estudou-se o efeito da dessilicação dos zeólitos na pirólise catalítica do PEAD, sendo que os catalisadores utilizados foram catalisadores mesoporosos, zeólitos e zeólitos dessilicados. Relativamente aos zeólitos dessilicados, tiveram origem no mesmo zeólito, mas sofreram tratamentos de dessilicação em condições diferentes.

Com este trabalho concluiu-se que o tratamento de dessilicação de zeólitos aumenta a actividade destes durante a pirólise catalítica do polietileno de alta densidade, ou seja, a utilização dos catalisadores diminui a temperatura de degradação do polímero, embora não apresente resultados tão satisfatórios quando se trata de uma amostra de resíduos plásticos de cabos eléctricos.

Palavras – Chave: Polietileno, Resíduos Plásticos de Cabos Eléctricos, Degradação Térmica e Catalítica, Dessilicação de zeólitos, Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

Abstract

In this work the analysis of the thermal and catalytic degradation of high density polyethylene (HDPE) plastics and waste electrical cables was performed using Thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

Samples of pure high density polyethylene were analyzed with or without various catalysts. Also it was analyzed samples of plastic-waste from electrical cable coatings (mixture of polyethylene, polypropylene and other compounds), with and without catalysts.

The effect of zeolite desilication on catalytic pyrolysis of polyethylene was studied, and the catalysts used were mesoporous catalysts, zeolites and desilicated zeolites. Relatively to the desilicated zeolites, they were prepared from the same original zeolite, but they suffered desilications treatments under different conditions.

With this work it was concluded that the desilication of zeolites increases their activity during the catalytic pyrolysis of high density polyethylene. It means that the catalysts decrease the degradation temperature of polyethylene. Although, the same desilicated zeolites don't have so good results when the samples consist on plastic-waste from electrical cable coatings.

Keywords: High Density Polyethylene, Plastic-Waste from Electrical Cable Coatings, Thermal and Catalytic Degradation, Zeolite Desilication, Thermogravimetry and Differential Scanning Calorimetry

Índice

1. Motivação e Objectivos	1
2. Estudo Bibliográfico	3
2.1 Polímeros	3
2.2 Classificação de Polímeros	3
2.3 Plásticos	5
2.3.1 Plásticos na actualidade	5
2.3.2 Consumo de plásticos	5
2.3.4 Resíduos Plásticos	7
2.3.5 Tipos de Plásticos	9
2.4 Despolimerização do Polietileno	10
2.4.1 Pirólise do polietileno	10
2.4.2 Mecanismo reaccional	11
2.4.3 Cracking catalítico	13
2.5 Análise de Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)	15
2.6 Catálise	16
2.6.1 Catalisadores	16
2.6.2 Propriedades dos catalisadores	17
2.6.3 Desactivação do Catalisador	18
2.7 Zeólitos	18
2.7.1 Acidez dos zeólitos	19
2.7.2 Dessilicação	19
2.7.3 Zeólito Y	20
2.7.3 Sílicas Mesoporosas	20
3. Técnicas Experimentais	23
3.1 Materiais Poliméricos	23
3.2 Catalisadores	23
3.3 Preparação da amostra	26
3.4 Perfil de Temperaturas	26
3.5 Equipamento	26
4. Análise de Resultados	29
4.1 Degradação Térmica do Polietileno de alta densidade (PEAD)	29

4.1.1 Amostra de PEAD	29
4.2 Degradação Catalítica do Polietileno de Alta Densidade (PEAD)	30
4.2.1 Catalisadores: Sílicas Mesoporosas	30
4.2.1.1 Amostra de PEAD com o catalisador Titânio 500	30
4.2.1.2 Amostra de PEAD com o catalisador MCM SO_3H	31
4.2.1.3 Amostra de PEAD com o catalisador MCM Ti 300	32
4.2.1.4 Amostra de PEAD com o catalisador MCM Ti 500	33
4.2.1.5 Amostra de PEAD com o catalisador MCM Ti 400	33
4.2.1.6 Amostra de PEAD com o catalisador SBA Ti 500	34
4.2.2 Catalisadores: Zeólitos	36
4.2.2.1 Sem tratamento de Dessilicação	36
4.2.2.1.1 Amostra de PEAD com o catalisador Z	36
4.2.2.2 Com tratamento de Dessilicação	37
4.2.2.2.1 Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ1	37
4.2.2.2.2 Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ2	38
4.2.2.2.3 Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ3	38
4.2.2.2.4 Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ4	39
4.2.2.2.5 Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ5	40
4.2.2.2.6 Amostra de PEAD puro e PEAD com o catalisador Z	43
4.2.2.2.7 Amostra de PEAD puro e PEAD com os catalisadores DZ1 e DZ2	44
4.2.2.2.8 Amostra de PEAD puro e PEAD com os catalisadores DZ3, DZ4 e DZ5	45
4.3 Resíduos de Cabos Eléctricos	46
4.3.1 Degradação Térmica de Resíduos de Cabos Eléctricos	46
4.3.1.1 Amostra de Resíduos	46
4.3.2 Degradação Catalítica de Resíduos de Cabos Eléctricos	48
4.3.2.1 Amostra de Resíduos com o catalisador Z	48
4.3.2.2 Resíduos e Resíduos com o catalisador Z	49
4.3.2.3 Amostra do 2º ciclo do catalisador Z com PEAD	49
4.3.2.4 2º ciclo do catalisador Z com PEAD e catalisador Z com PEAD	50
4.3.2.5 Amostra de Resíduos com o catalisador DZ2	51
4.3.2.6 Resíduos e Resíduos com o catalisador DZ2	52
4.3.2.7 Amostra do 2º ciclo do catalisador DZ2 com PEAD	53
4.3.2.8 2º ciclo do catalisador DZ2 com PEAD e catalisador DZ2 com PEAD	54
5. Conclusões	55

6.Perspectivas Futuras.....	57
7.Bibliografia.....	59

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Áreas de Procura de Plásticos na Europa em 2012 [14].....	5
Figura 2.2 - Produção de Plásticos no Mundo e na Europa [14]	6
Figura 2.3 - Produção de Materiais Plásticos no Mundo em 2012 [14]	7
Figura 2.4 - Aterro, Reciclagem, Recuperação de Energia [14].....	8
Figura 2.5 - Total de Resíduos Plásticos para aterro, reciclagem e recuperação energética [14] ..	8
Figura 2.6 - Procura de Plásticos na Europa por tipo de polímero em 2011 [18].....	9
Figura 2.7 - Unidade de repetição do polietileno.....	10
Figura 2.8 - Reacção Catalítica [32]	17
Figura 2.9 - Estrutura porosa do zeólito Y [51]	20
Figura 3.1 - Aparelho de Análise de TGA/DSC	27
Figura 3.2 - Banho Termostático e Linhas de Gás.....	27
Figura 3.3 - Equipamento de Análise de TGA/DSC	27
Figura 3.4 - Cadinho de Alumina	28
Figura 4.1 - Amostra de PEAD.....	29
Figura 4.2 - Amostra de PEAD com o catalisador Titânio 500	30
Figura 4.3 - Amostra de PEAD com o catalisador MCM SO_3H	31
Figura 4.4 - Amostra de PEAD com o catalisador MCM Ti 300	32
Figura 4.5 - Amostra de PEAD com o catalisador MCM Ti 500	33
Figura 4.6 - Amostra de PEAD com o catalisador MCM Ti 400	34
Figura 4.7 - Amostra de PEAD com o catalisador SBA Ti 500	34
Figura 4.8 - Amostra de PEAD com o catalisador Z.....	36
Figura 4.9 - Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ1.....	37
Figura 4.10 - Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ2.....	38
Figura 4.11 - Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ3.....	39
Figura 4.12 - Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ4.....	40
Figura 4.13 - Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ5.....	41
Figura 4.14 - Amostra de PEAD puro e PEAD com o catalisador Z.....	43
Figura 4.15 - Amostra de PEAD puro e PEAD com os catalisadores DZ1 e DZ2	44
Figura 4.16 - Amostra de PEAD puro e PEAD com os catalisadores DZ3, DZ4 e DZ5.....	45
Figura 4.17 - Amostra de Resíduos	47
Figura 4.18 - Amostra de Resíduos com o catalisador Z.....	48
Figura 4.19 - Resíduos e Resíduos com o catalisador Z.....	49
Figura 4.20 - Amostra do 2º ciclo do catalisador Z com PEAD.....	50
Figura 4.21 - 2º ciclo do catalisador Z com PEAD e catalisador Z com PEAD	50
Figura 4.22 - Amostra de Resíduos com o catalisador DZ2.....	51
Figura 4.23 - Resíduos e Resíduos com o catalisador DZ2.....	52
Figura 4.24 - Amostra do 2º ciclo do catalisador DZ2 com PEAD.....	53
Figura 4.25 - 2º ciclo do catalisador DZ2 com PEAD e catalisador DZ2 com PEAD.....	54

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 – Identificação e Composição dos Catalisadores	24
Tabela 3.2 - Características dos Catalisadores Mesoporosos	24
Tabela 3.3 - Características dos Catalisadores Zeolíticos	25
Tabela 4.1 - Picos de Fusão e Picos de Degradação para as amostras de PEAD com cada catalisador.....	35
Tabela 4.2 - Picos de Fusão e Picos de Degradação para as amostras de PEAD com cada catalisador.....	41

Nomenclatura

Al – Átomos de Alumínio

DSC – Differential Scanning Calorimetry

H – Átomos de Hidrogénio

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

Mn – Massa Molecular Média em Número

Mw- Massa Molecular Média em Peso

N – Átomos de Azoto

Na – Átomos de Sódio

O – Átomos de Oxigénio

PE - Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PET – Polietileno Tereftalato

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PS-E – Poliestireno expandido

PVC – Policloreto de Vinilo

PUR - Poliuretano

Si – Átomos de Sílicio

TEOS - Alcóxido Tetraetilortossilicato

Ti – Átomos de Titânio

TGA – Thermogravimetric Analysis

ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil-5

1. Motivação e Objectivos

As preocupações com o meio ambiente são um assunto recorrente e, desde há muito, extremamente debatido e discutido na sociedade. A poluição provocada pelos resíduos produzidos pelo ser humano no seu quotidiano é um tema que tem ganho cada vez mais importância quando se trata da protecção do ambiente.

Outro assunto extremamente relevante na actualidade é a escassez dos recursos petrolíferos, o que faz com que seja fundamental preservá-los, pois são limitados e de grande valor. Assim, é de grande importância criarem-se métodos de reciclagem eficazes para estes produtos.

Estes dois assuntos, tão actuais, têm em comum os plásticos. No primeiro, porque se verifica que existe uma grande quantidade de resíduos que são plásticos a serem produzidos todos os dias e, no segundo, porque um dos derivados do petróleo são os plásticos.

Com a evolução dos tempos, os plásticos têm substituído outros materiais e têm alcançado valores muito elevados de procura e de consumo. No entanto, depois dos polímeros cumprirem a sua função, como seja embalagens, tanques, brinquedos, aparelhos electrónicos, etc, tornam-se resíduos cuja eliminação é ainda uma questão que levanta alguns problemas. Os resíduos plásticos podem ser incinerados ou ir para aterro, duas alternativas que prejudicam o meio ambiente. Para solucionar este problema e diminuir o número de resíduos plásticos têm sido tomadas muitas iniciativas e realizadas várias acções e melhorias no âmbito da reciclagem e reutilização, embora não sejam ainda suficientes e continue a haver muitos resíduos depositados em aterro.

A pirólise do polietileno tem sido estudada como uma possível alternativa para a indústria da petroquímica. No entanto, a degradação térmica deste polímero implica temperaturas muito elevadas, o que implica gastos energéticos também muito elevados, e que levou a que se estudasse a pirólise do polietileno na presença de catalisadores.

Este trabalho tem esse mesmo objectivo, o estudo da actividade de vários catalisadores na pirólise catalítica do polietileno, de modo a perceber se os catalisadores testados apresentam resultados promissores. Assim, foram estudados zeólitos que sofreram tratamentos de dessilicação e comparados com outros catalisadores mesoporosos.

Para além da análise do efeito da dessilicação de zeólitos na degradação do polietileno puro, estudou-se também a actividade catalítica num determinado resíduo plástico que continha uma mistura de vários compostos. Isto porque, o polietileno puro tem sido alvo de muitos estudos, mas na realidade, os resíduos plásticos são misturas de vários polímeros e, por isso, o que resulta melhor num polímero pode não apresentar tão bons resultados em resíduos plásticos.

2. Estudo Bibliográfico

2.1 Polímeros

A palavra polímero deriva das palavras gregas clássicas *poly* (muitos) e *meres* (partes). [1]

Um polímero é uma molécula grande, de elevado peso molecular, construída a partir da repetição de pequenas e simples unidades químicas. Nalguns casos a repetição é linear, noutros casos, as cadeias são ramificadas ou interligadas para formarem redes tridimensionais. A repetição da unidade do polímero é normalmente equivalente ou quase equivalente ao monómero, ou material de início a partir do qual o polímero é formado. O comprimento da cadeia do polímero é especificado pelo número de unidades repetidas na cadeia. [2,3]

Os polímeros podem ser representados, genericamente, por $-(RU)_n-$, em que RU é a unidade (monómero) repetitiva e n é o número de vezes que esta se repete, ou seja, a quantidade de monómeros que existe no polímero. [4]

Os polímeros são obtidos a partir de reacções de polimerização em que os monómeros se combinam quimicamente formando cadeias, que podem ser lineares ou ramificadas. [3,5]

Alguns polímeros, como proteínas, celulose e seda encontram-se na natureza, enquanto muitos outros como poliestireno, polietileno e nylon são produzidos apenas sinteticamente. [1]

Os polímeros fazem hoje parte integrante do nosso dia-a-dia, em exemplos como embalagens, contentores, indústrias de revestimento e tintas, alimentar, cosmético e biomateriais. [3]

De acordo com as normas publicadas pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a designação dos polímeros, no geral, é feita através do prefixo poli-, seguido do nome da unidade estrutural repetitiva entre parêntesis. [6]

2.2 Classificação de Polímeros

A classificação de polímeros é de extrema relevância no que respeita à reciclagem do polímero, pois a degradação do mesmo está intimamente relacionada com as suas propriedades.

Os materiais poliméricos podem ser classificados por inúmeros critérios, uma vez que podem apresentar estruturas muito variadas. [5]

Primeiramente, pode-se classificar o polímero tendo por base a sua origem: natural, sintético ou semi-sintético.

Os polímeros naturais, tal como o nome indica, podem ser encontrados na natureza, por exemplo a celulose (extraída da madeira) e o algodão. Os polímeros semi-sintéticos são obtidos através de transformações químicas de produtos naturais, por exemplo a caseína, o etanoato de celulose e o nitrato de celulose. Os polímeros sintéticos são produzidos com recurso a processos de transformação, como reacções químicas, e dividem-se em três categorias, elastómeros, termoplásticos e termoendurecíveis. [7]

Os elastómeros são materiais com propriedades elásticas, que podem ser esticados até pelo menos duzentos por cento do seu comprimento original, e que recuperam a sua forma inicial quando deixam de estar sujeitos a essa força, uma vez que a deformação a que são sujeitos é bastante reversível. Assim, quando sujeitos a determinada tensão, mesmo que pequena, deformam-se, recuperando a sua forma inicial quando deixa de actuar sobre eles essa força. Apresentam uma estrutura macromolecular composta por longas cadeias, enroladas entre si, que se traduz numa elevada flexibilidade, condicionada pelo número de reticulações que assegura a coesão molecular. A maior classe de elastómeros são as borrachas. [8,9]

Os termoendurecíveis são polímeros cujas cadeias individuais são quimicamente ligadas por ligações covalentes durante a reacção de polimerização ou pelo consequente tratamento químico ou térmico durante a fabricação. Uma vez formadas, estas redes reticuladas resistem ao amolecimento provocado por calor, deformação e ataque de solvente, mas não podem ser termicamente deformadas, uma vez que os materiais termoendurecíveis são sensíveis ao calor. Estas características tornam os termoendurecíveis materiais adequados para compósitos, revestimentos e aplicações adesivas. Alguns exemplos de termoendurecíveis são melamina, epóxi, fenol-formaldeído e poliésteres insaturados. [1,9]

Os materiais termoplásticos amolecem enquanto aquecem e solidificam enquanto arrefecem e podem ser classificados em amorfos e cristalinos. Enquanto uma elevada estrutura cristalina é bem ordenada, uma estrutura amorfa é desordenada. A maioria dos plásticos tem uma estrutura semi-cristalina com um certo grau de forças intramoleculares numa estrutura semi ordenada.

Estes polímeros são os que melhor suportam mudanças de estado cíclicas (fusão seguida de solidificação) sem alterar significativamente as suas propriedades, uma vez que são constituídos por macromoléculas lineares ou pouco ramificadas e a coesão intermolecular é assegurada por ligações químicas fracas. [9]

Os resíduos de termoplásticos podem ser recuperados através da aplicação de calor e pressão. Alguns exemplos de termoplásticos mais utilizados são o polietileno (PE), o poliestireno (PS), o polipropileno (PP), o policloreto de vinilo (PVC) e o polietileno tereftalato (PET). [1]

2.3 Plásticos

Um plástico é um material polimérico e moldável. A maioria dos plásticos contém também impurezas (ocasionais ou provenientes do processo de polimerização) e aditivos, para além da matriz macromolecular (polímero). [10]

2.3.1 Plásticos na actualidade

Os plásticos são utilizados nos mais variados produtos e encontram-se em qualquer lado, ajudando a tornar o dia-a-dia mais agradável, fácil e seguro. Por exemplo, estão presentes no vestuário, na construção de habitações, nos automóveis, nos brinquedos, nas televisões e aparelhos electrónicos, entre muitos outros. [11] Aos poucos foram substituindo outros materiais, como vidro, cerâmica, aço, e tornaram-se indispensáveis para a sociedade actual. [12,13]

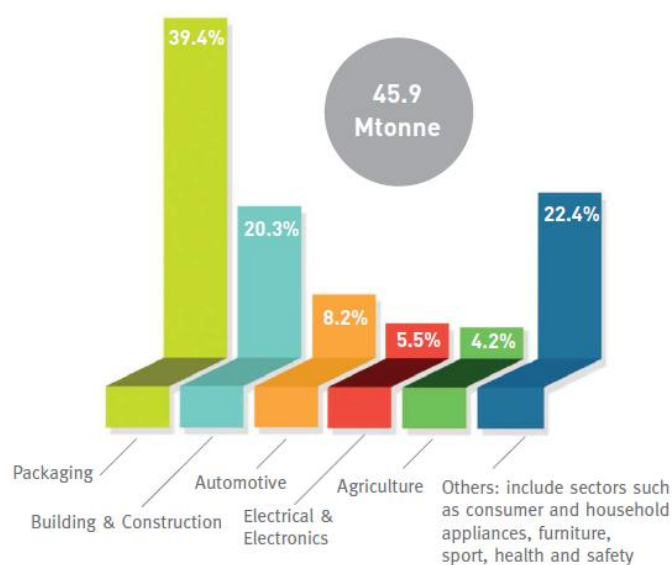


Figura 2.1 - Áreas de Procura de Plásticos na Europa em 2012 [14]

2.3.2 Consumo de plásticos

O consumo de plásticos no mundo tem vindo a crescer ao longo dos tempos devido à grande versatilidade que estes materiais apresentam e ao seu custo relativamente baixo. O aumento procura provoca um aumento na produção e, conseqüentemente, um aumento no número de resíduos plásticos que se formam. A tendência é para continuar a crescer o consumo deste tipo de material.

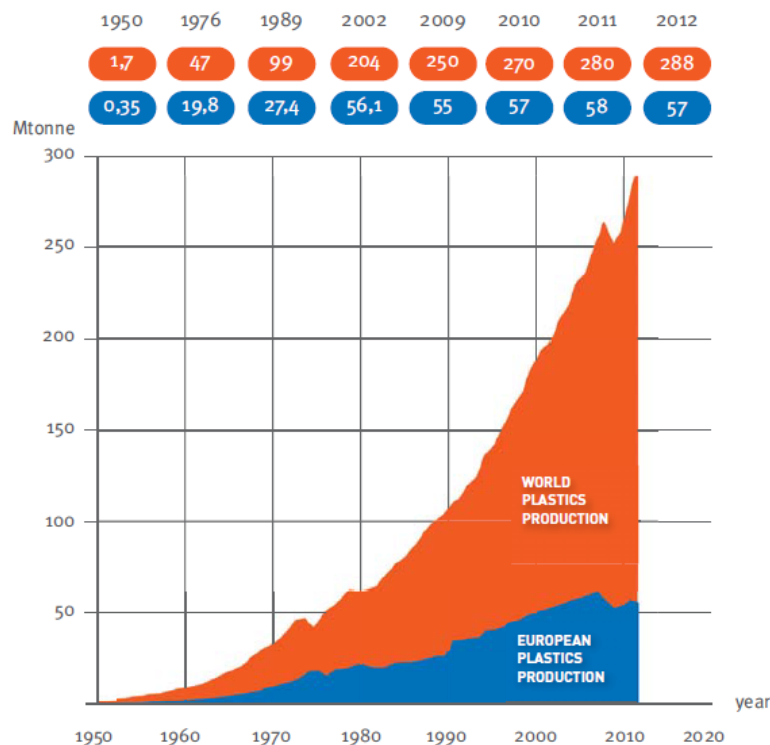


Figura 2.2 - Produção de Plásticos no Mundo e na Europa [14]

Segundo os dados da Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME), existe um crescimento contínuo há mais de 50 anos na produção global de plásticos. Como se pode verificar na figura acima, em 1950 a produção mundial era de 1,7 milhões de toneladas e em 2012 atingiu os 288 milhões de toneladas, comprovando assim o claro aumento no consumo deste produto e, consequentemente, nos resíduos plásticos. De 2011 para 2012 houve um aumento de 2,8% na produção mundial de plásticos, o que significa que continua a haver crescimento neste sector.

Em termos de distribuição da produção mundial de plásticos é a China quem lidera o sector, com 23,9%, no entanto a Europa surge logo em segundo lugar (20,4%) com uma diferença de apenas 3,5%.

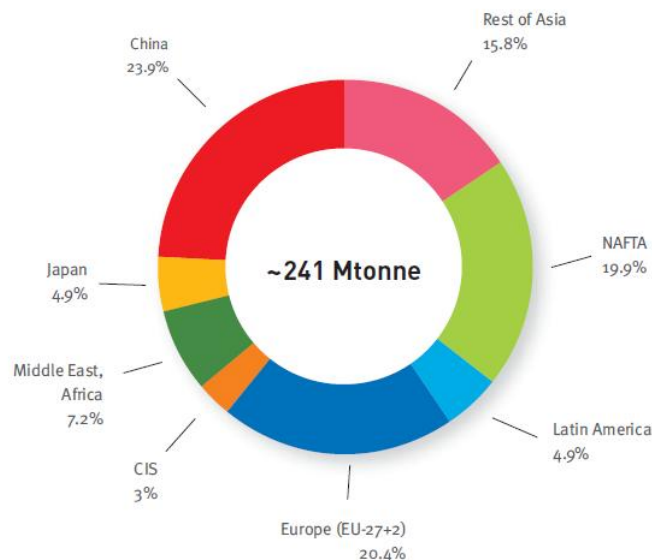


Figura 2.3 - Produção de Materiais Plásticos no Mundo em 2012 [14]

Apesar de a Europa ser um grande produtor mundial de plásticos, de 2011 para 2012 houve uma pequena descida, cerca de 3%, na produção europeia. Ainda assim e, apesar do aumento da concorrência, nomeadamente por parte da Ásia, tem conseguido manter-se relativamente estável neste sector, com uma produção de plásticos em 2012 de 57 milhões de toneladas.

2.3.4 Resíduos Plásticos

Os resíduos plásticos, gerados após a utilização dos materiais plásticos, têm-se revelado um grande problema em termos de impactos ambientais ao longo dos tempos. A grande maioria dos resíduos são depositados em aterro e, o facto de demorarem imenso tempo até se degradarem devido à sua inércia química e baixa biodegradabilidade, faz com que ocupem muito espaço e sejam uma preocupação para a humanidade.

Assim, ao longo do tempo, este tem sido um assunto muito discutido na comunidade científica. Como alternativa, existem métodos de incineração directa, resíduos plásticos são transformados em energia, mas que apresentam a grande desvantagem de produzirem substâncias tóxicas prejudiciais ao ambiente.

A melhor opção para os resíduos é, sem dúvida, a reciclagem e reutilização do plástico. No entanto, apesar da evolução e melhoria que tem vindo a ser feita nesta área, a quantidade de plástico reaproveitado é ainda uma pequena parte da quantidade total de plástico produzido. [15,16,17]

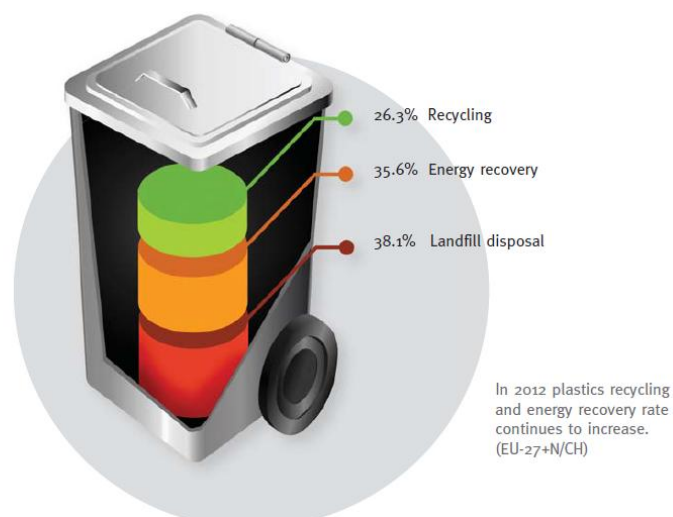


Figura 2.4 - Aterro, Reciclagem, Recuperação de Energia [14]

As várias acções de sensibilização e tentativas de mostrar às pessoas a importância desta questão, por parte da comunidade científica e dos ambientalistas, tem apresentado alguns resultados positivos. Os consumidores estão cada vez mais conscientes dos problemas que advêm da quantidade de resíduos de plásticos existente e assim, em 2012, a percentagem de resíduos que foram reciclados e transformados em energia atingiu os 61,9%.

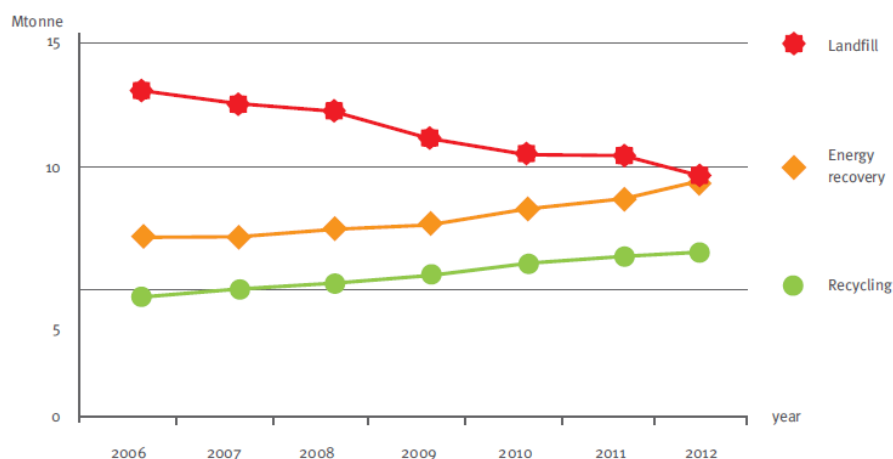


Figura 2.5 - Total de Resíduos Plásticos para aterro, reciclagem e recuperação energética [14]

A média anual de resíduos entre 2006 e 2012 foi de 25 milhões de toneladas, que como se pode constatar é um valor elevado. Ainda assim, tem vindo a existir um aumento no número de resíduos reciclados e transformados em energia e uma diminuição no número de resíduos que tem como destino o aterro. Isto demonstra que as pessoas e empresas estão atentas e mais conscientes em relação a este problema, tomando iniciativa na contribuição da melhoria dos efeitos ambientais provocados pelos resíduos plásticos.

Como se pode observar na figura, houve uma diminuição de 5,5%, entre 2011 e 2012, da quantidade de resíduos que foram para aterro. A área que mais contribui para a geração de resíduos plásticos é a das embalagens, com cerca de 62,2%.

As matérias-primas para a produção dos plásticos são produtos naturais como a celulose, o carvão e o petróleo bruto, facto que contribui para as preocupações ambientais que existem relativamente ao fabrico de material plástico, para além da sua posterior degradação. [18]

2.3.5 Tipos de Plásticos

Existem diferentes tipos de plásticos, com qualidades e características diferentes que, por isso mesmo, são adequados para funcionalidades distintas.

Relativamente ao mercado dos plásticos existem alguns que se destacam, o polietileno (PE) (polietileno de alta densidade, baixa densidade e linear de baixa densidade), o polipropileno (PP), o policloreto de vinilo (PVC), o poliestireno (PS) e expandido (PS-E), o polietileno tereftalato (PET) e o poliuretano (PUR). [15,18]

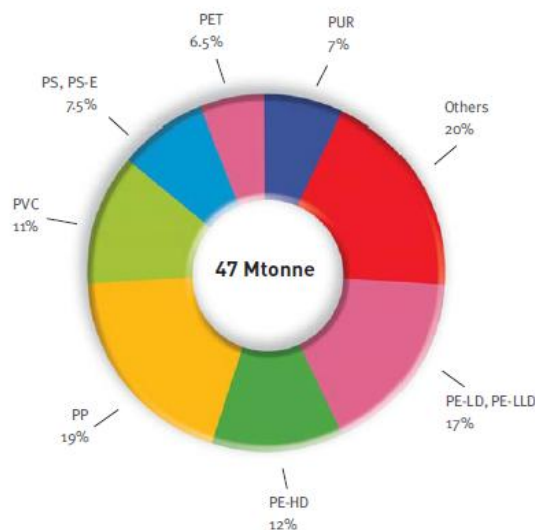


Figura 2.6 - Procura de Plásticos na Europa por tipo de polímero em 2011 [18]

Como se pode verificar pelo gráfico, em 2011, estes seis plásticos juntos representavam 80% do mercado de procura na Europa. Os três plásticos que verificam maior procura são o polietileno (29%), o polipropileno (19%) e o policloreto de vinilo (11%). Ainda assim, é de realçar o facto de que o plástico com maior taxa de procura é efectivamente o polietileno. [18]

O polietileno é obtido a partir do monómero etileno e a sua estrutura é formada por moléculas de carbono e hidrogénio.

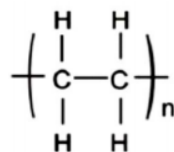


Figura 2.7 - Unidade de repetição do polietileno

Dependendo do catalisador usado na polimerização e das condições a que ocorre a reacção, pode-se obter polietilenos de diversos tipos, como sejam, o polietileno de alta densidade, o polietileno de baixa densidade e o polietileno linear de baixa densidade.

As propriedades deste polímero variam conforme a sua ramificação, que depende da estrutura do monómero e do processo de polimerização.

O Polietileno de Alta Densidade (PEAD) possui poucas cadeias laterais, o que o torna mais denso do que os outros polietilenos, e faz com que o empacotamento, alinhamento e orientação das cadeias seja mais eficiente, aumentando a sua cristalinidade e, consequentemente, a sua temperatura de fusão. [19] O polietileno de alta densidade tem uma temperatura de fusão de cerca de 132°C, uma densidade entre 0,95 e 0,97 g/cm³, uma massa molecular normalmente elevada, e é produzido a temperaturas e pressões não muito elevadas, entre 60 e 200°C e 1 a 100 atm. [20] As suas principais aplicações são a fabricação de filmes para alimentos e recipientes domésticos, brinquedos, baldes, tampas para garrafas, embalagens para detergentes e cosméticos, tubos, etc. [21]

2.4 Despolimerização do Polietileno

2.4.1 Pirólise do polietileno

O polietileno tem vindo a ser estudado pela literatura desde há muito, e é um dos materiais plásticos presentes em quantidades relevantes nos resíduos sólidos urbanos.

A pirólise é a degradação térmica de materiais orgânicos, na ausência de oxigénio, numa atmosfera inerte e a temperaturas baixas (<400°C), médias (400°C-600°C) e altas (>600°C). Os processos de pirólise envolvem a quebra de ligações e são muitas vezes endotérmicos, o que faz com que a garantia de fornecimento de calor para o material da reacção seja essencial. [16]

Durante esta reacção, os materiais plásticos são aquecidos até uma determinada temperatura elevada, onde ocorre a quebra das ligações das estruturas das macromoléculas, o que origina moléculas mais pequenas, ao mesmo tempo que se produz uma ampla gama de hidrocarbonetos que podem ser utilizados como combustíveis ou como químicos de base.

Este processo é uma das alternativas estudadas para a redução dos resíduos plásticos em aterro, utilizando-os de forma útil, uma vez que para além de se eliminarem resíduos plásticos, consegue-se uma melhor utilização dos recursos valiosos do petróleo (recursos não renováveis), e protegendo assim o ambiente.

Contudo, e apesar de muitos estudos, a degradação térmica exige temperaturas elevadas e a qualidade dos produtos obtidos é ainda reduzida, o que diminui a viabilidade deste processo. Ainda assim, a presença de catalisadores, nomeadamente zeólitos, melhora este método.

Os zeólitos têm enorme influência na degradação térmica do polietileno devido às suas características de forte acidez, à capacidade de quebrar hidrocarbonetos e à redução da temperatura do processo, fazendo com que se obtenham produtos de melhor qualidade. [16,22,23,24]

As reacções que ocorrem durante a pirólise são muito complexas e compreendem uma combinação de mecanismos físicos e químicos. [25]

O principal objectivo da pirólise é a obtenção de produtos líquidos que poderão ser utilizados como combustíveis ou como matéria-prima na indústria. [26]

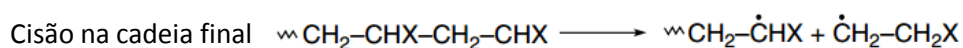
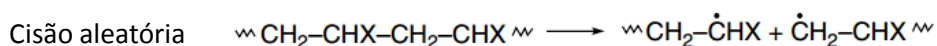
2.4.2 Mecanismo reaccional

A molécula de polietileno consiste numa cadeia longa de um grande número de monómeros unidos por ligações covalentes. Como tal, ao fornecer calor à molécula ocorre a desintegração da longa cadeia de polietileno em cadeias mais pequenas.

As cadeias de polietileno são separadas por quebra de ligações, obtendo-se alcanos e alcenos de tamanhos inferiores. [27]

A decomposição do plástico pode ser considerada como a despolimerização do polímero em produtos de baixo peso molecular. O mecanismo reaccional para a degradação térmica pode ser descrito com os seguintes passos [16]:

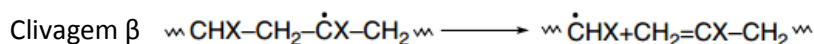
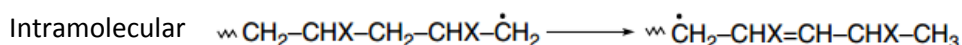
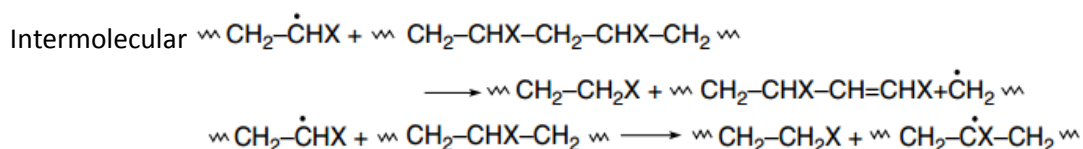
- Iniciação: pode ocorrer num local aleatório ou no final da cadeia e consiste na quebra da cadeia polimérica em radicais livres



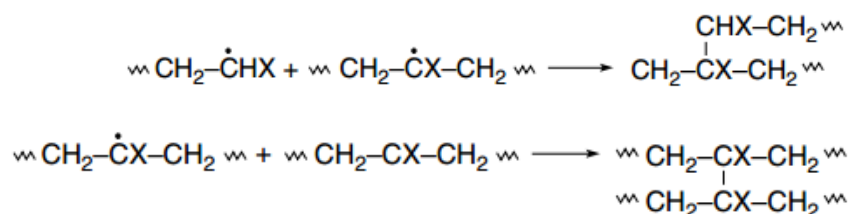
- Propagação: consiste na libertação de fragmentos olefínicos monoméricos dos radicais primários



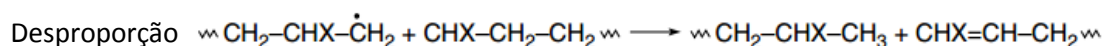
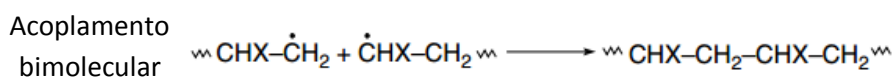
- Transferência da cadeia de hidrogénio: pode ocorrer por processos intermoleculares (temperatura baixas) ou intramoleculares (temperaturas altas) e conduz à formação de espécies olefínicas e de fragmentos poliméricos.



- Formação de Ramos



- Terminação: pode realizar-se num modo bimolecular com o acoplamento de dois radicais primários ou por desproporção dos macroradicaís primários



Neste mecanismo, também podem ser formados radicais secundários a partir de hidrogénio através da captação da reacção de transferência intermolecular entre um radical primário e um fragmento polimérico, ocorrendo assim a reacção de formação de um alceno.

A transferência intermolecular de hidrogénio produz radicais secundários mais estáveis que, quando se quebram, contribuem para a etapa de propagação do mecanismo de cadeia radicalar, uma vez que é produzido um novo radical primário. [16,27]

2.4.3 Cracking catalítico

O cracking catalítico consiste num processo de conversão de hidrocarbonetos de cadeia longa em produtos mais leves e mais valorizados, uma vez que constituem bases para a produção de combustíveis. [10,28,29]

Originalmente, o cracking era realizado termicamente, mas hoje em dia predomina o cracking na presença de catalisadores. [36]

A degradação catalítica de polímeros tem demonstrado grande potencialidade para ser desenvolvida em processos comercializados. O catalisador assume grande importância na degradação do polímero, uma vez que reduz a energia necessária ao processo.

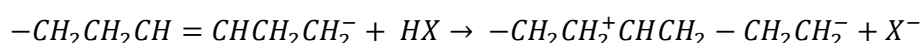
A utilização de catalisadores na degradação do polímero diminui significativamente a temperatura do processo, o que faz com que a energia consumida durante o mesmo seja inferior à da degradação térmica. Para além disso, melhora a qualidade de produção e o rendimento (gás e hidrocarbonetos para uso combustível). [10,28,29]

Como já foi visto, o mecanismo reaccional da degradação térmica é um mecanismo de radicais livres. No entanto, a degradação catalítica com catalisadores ácidos ocorre fundamentalmente através de carbocatiões. Os carbocatiões são iões de hidrocarbonetos que contêm apenas uma carga positiva e funcionam como intermediários reacionais que são obtidos na presença de catalisadores com acidez de Brönsted (centros dadores de protões) ou de Lewis (centros aceitadores de electrões). [29,30]

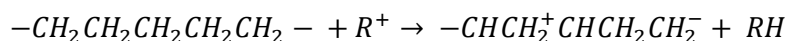
O processo de degradação catalítica do polietileno pode ser descrito por quatro etapas, iniciação, propagação, isomerização e aromatização.

Iniciação

Esta etapa pode acontecer numa determinada zona da cadeia, por exemplo, a conversão de uma ligação olefínica num ião carbónio, através da adição de protões.



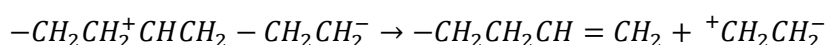
Também pode haver iniciação, se houver abstracção de um ião hidreto por iões carbónico de baixo peso molecular (R^+).



Propagação

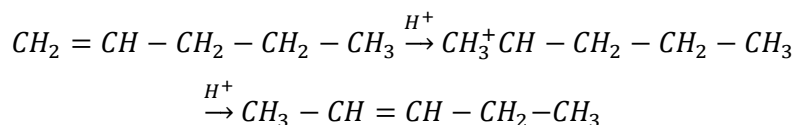
Pode-se reduzir o peso molecular da cadeia com sucessivos ataques de sítios ácidos ou outros iões de carbono e através da clivagem da cadeia, o que origina uma fracção de oligómeros (aproximadamente C30-C80). A clivagem da fracção produzida ocorre provavelmente por cisão-β directa de iões carbónio no final da cadeia e conduz à formação de uma fase gasosa e de uma fase líquida (C10-C25).

Quebra da ligação C-C na posição β da cadeia, formando-se uma olefina e um novo carbocatião:



Isomerização

Para além das reacções de isomerização como a troca do grupo metilo e a isomerização de hidrocarbonetos saturados, com um rearranjo de átomos de hidrogénio ou de carbono nos iões carbónios intermediários pode formar-se uma ligação dupla de isomerização de olefinas.



Aromatização

Podem ocorrer reacções de ciclização em alguns iões carbónios intermediários. Por exemplo, quando a abstracção do ião hidreto se dá no primeiro lugar de uma olefina numa posição de vários átomos de carbono sem ligação dupla, ocorre a formação de um ião carbónio olefínico.



O ião carbónio formado pode então sofrer ataques intramoleculares na ligação dupla, o que proporciona uma via de ciclização e a formação de compostos aromáticos.

Após os vários estudos com cracking de plásticos que têm vindo a ser realizados, chegou-se à conclusão de que os zeólitos apresentam grande eficiência neste processo, diminuindo a temperatura da pirólise e aumentando a velocidade da reacção, o que justifica a importância do seu uso em processos catalíticos de refinação e petroquímica. [30]

2.5 Análise de Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC)

A análise termogravimétrica consiste em medir a perda de massa de um dado composto à medida que este é aquecido a uma determinada velocidade de aquecimento. As variáveis nesta técnica são o tempo e/ou a temperatura. [31]

Este método é de extrema utilidade quando se trata de estudar a decomposição de substâncias sólidas, assim como a sua cinética. [32]

No entanto, apresenta algumas limitações como sendo o facto de só serem passíveis de analisar amostras cujos componentes sejam suficientemente pequenos para passarem para a fase gasosa, o que faz com que haja uma diminuição da massa observada.

Como a maioria dos resíduos sólidos domésticos e industriais são eliminados por combustão, a informação fornecida pela análise termogravimétrica pode tornar-se bastante útil para o design dos reactores onde ocorre a decomposição térmica destes materiais. [28]

A análise de dados de perda de massa obtidos por TGA permite obter os modelos cinéticos que constituem a pirólise de polímeros.

Ao mesmo tempo que se efectua uma análise termogravimétrica, também é possível fazer um outro estudo que permite acompanhar a reacção desde o início, a calorimetria diferencial de varrimento (DSC). [23,31]

A DSC é uma técnica de análise térmica que consiste em medir a variação de uma característica física (entalpia) de uma substância em função da temperatura, ao mesmo tempo que ocorre um aquecimento ou arrefecimento controlado, permitindo avaliar o fluxo de calor para a amostra durante a reacção, uma vez que a quebra de cada ligação consome uma determinada quantidade de energia. [33]

Deste método resulta um gráfico com vários picos que demonstram a transferência de calor de ou para a amostra, devido aos fenómenos térmicos ocorridos. Quando não existem trocas de calor o sinal da calorimetria diferencial de varrimento é zero, embora o próprio aquecimento da amostra quando a temperatura varia implique uma transferência de calor para a amostra correspondente ao respectivo calor específico.

Através da leitura da literatura [22,28,33,34] pode-se verificar que estes dois métodos de análise têm vindo a ser muito utilizados em vários estudos de polímeros, comprovando assim a sua importância na análise da degradação polimérica.

2.6 Catálise

A catálise é o fenómeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria (catalisador) aumenta a velocidade de uma reacção química sem ser consumido no processo (IUPAC, 1976).

Desde a antiguidade que as reacções catalíticas têm vindo a ser estudadas, embora o reconhecimento da sua importância seja mais recente, quando há cerca de duzentos anos começou o desenvolvimento científico sistemático de catálise. Estes processos têm vindo a ganhar cada vez mais relevância até à actualidade. [32,35]

2.6.1 Catalisadores

Um catalisador é um composto químico capaz de exercer sobre a evolução de uma transformação termodinamicamente possível, um efeito acelerador e um efeito de orientação. [37]

Segundo a definição de Ostwald (século XX), é uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reacção química sem aparecer nos produtos. [32]

Quando o catalisador é solúvel no meio reaccional, diz-se que é uma catálise homogénea, quando o catalisador constitui uma fase distinta da fase reaccional, trata-se de catálise heterogénea. [37]

O catalisador acelera reacções químicas, o que do ponto de vista industrial tem um enorme interesse. A escolha detalhada do catalisador permite muitas vezes obter produtos intermediários menos estáveis termodinamicamente, ou seja, a utilização de catalisadores pode considerar-se como uma das variáveis, além da temperatura, pressão, composição e tempo de contacto, que permite controlar a velocidade e direcção da reacção química.

O catalisador liga-se aos reagentes da reacção, formando compostos intermediários e facilitando assim a transformação nos produtos finais. Apesar de intervir no mecanismo, é regenerado no fim de cada ciclo reaccional. No entanto, não tem uma duração ilimitada pois existem vários factores que contribuem para a sua desactivação. A sua vida activa é sempre maior que a duração do ciclo reaccional.

A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reaccional energeticamente mais favorável, o que geralmente produz uma diminuição da energia de activação, assim como o aumento de velocidade.

Se $R \rightarrow P$ for uma reacção e X um catalisador, tem-se um novo processo, significativamente mais rápido, envolvendo o intermediário RX :

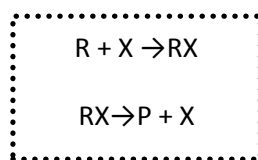


Figura 2.8 - Reacção Catalítica [32]

A superfície dos catalisadores não é uniforme e as reacções ocorrem em locais específicos da superfície, os centros activos. [32]

Além de acelerar uma reacção, os catalisadores têm também a capacidade de orientá-la para a formação de um determinado produto, ou seja, influenciam a selectividade da reacção química. Isto significa que, partindo dos mesmos reagentes, podem-se obter diferentes produtos recorrendo a sistemas catalíticos variados, através da modificação da estrutura do catalisador. Na indústria, este controlo da reacção tem muitas vezes maior importância que a actividade catalítica. [35]

2.6.2 Propriedades dos catalisadores

Quando se trata da adaptação de um catalisador para a indústria, existem algumas propriedades (selectividade, actividade e estabilidade) que se devem ter em consideração, uma vez que são fundamentais no desempenho do catalisador. Estas propriedades assumem todas a sua relevância, sendo difícil por vezes destacar as mais importantes, uma vez que isso está directamente relacionado com as exigências do catalisador em cada processo e do objectivo da sua utilização.

- **Selectividade**

A selectividade é a propriedade de maior importância quando se trata de um catalisador com aplicações industriais, uma vez que na maior parte dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reacções secundárias e pretende-se que o catalisador favoreça um dos produtos. A selectividade compara as velocidades relativas de duas ou mais reacções simultâneas.

- **Actividade**

A actividade do catalisador pode ser descrita pela velocidade da reacção que ele catalisa, embora por vezes se utilizem outras medidas como a temperatura para atingir uma conversão fixada, a conversão obtida em condições pré-fixadas das variáveis processuais, constantes cinéticas, entre outras.

- Estabilidade

A estabilidade do catalisador é essencial para que ele tenha uma vida útil longa e está condicionada pela estabilidade das diversas fases sólidas e pela sua resistência aos diversos mecanismos de desactivação. [32]

2.6.3 Desactivação do Catalisador

Como já foi referido anteriormente, os catalisadores têm um tempo de vida limitado, determinado por vários factores (físicos e químicos) que provocam a redução da sua actividade durante o processo. As causas da desactivação podem ser separadas em três grupos:

- Envenenamento – nos centros activos ocorre uma forte adsorção química de impurezas provenientes da alimentação, o que provoca a diminuição do número de centros activos por unidade de área
- Incrustação (“fouling”) – obstrução do acesso ao interior da estrutura através da deposição de material não reactivo sobre a superfície do catalisador, diminuindo assim a área específica e o factor de eficiência
- Transformações no estado sólido – provocam uma diminuição da área específica do catalisador, reacções químicas entre as diversas fases sólidas ou das fases sólidas com componentes da fase gasosa, transformações estruturais e sinterização. [32,35,38]

2.7 Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura tridimensional que apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 a 10 Å consoante o tipo de estrutura. Com a variedade de arranjos dos tetraedros consegue-se obter uma grande diversidade de estruturas cristalinas.

Os elementos estruturais de base são os tetraedros AlO_4^- e SiO_4 , que estão ligados entre si pelos quatro vértices de oxigénio e formam assim uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros AlO_4^- são compensadas por catiões alcalinos, que podem ser substituídos por outros catiões por permuta iónica.

Os zeólitos podem catalisar vários tipos de reacções químicas, uma vez que os seus canais e cavidades têm dimensões moleculares, o que permite regular o acesso das moléculas aos centros activos (selectividade de forma). Possuem elevada área específica e estabilidade térmica, sendo que através de permuta iónica ou de tratamentos térmicos se podem alterar as suas propriedades químicas. Assim, consoante o catião de compensação, podem apresentar centros ácidos que catalisam reacções de cracking e isomerização ou centros metálicos que catalisam reacções de hidrogenação.

Embora exista uma variedade imensa de zeólitos naturais e sintéticos, apenas uma minoria apresentou resultados positivos em catálise, salientando-se, por exemplo, o zeólito Y. [32]

2.7.1 Acidez dos zeólitos

Para se avaliar a acidez dos catalisadores sólidos é necessário determinar duas propriedades distintas, o número e a força dos centros ácidos existentes na superfície do catalisador. [39]

Aquilo que determina a actividade dos zeólitos na catálise ácida é a presença de centros ácidos de Bronsted ou de Lewis, influenciados pela existência de alumínio na estrutura do catalisador. A acidez de Lewis está relacionada com a presença de espécies aceitadoras de um par de electrões, enquanto que aos centros ácidos de Bronsted se associa a existência de cargas negativas dos tetraedros de alumínio, que são normalmente compensadas por catiões. [40,41,42]

A actividade dos centros protónicos, na catálise ácida, depende da sua acessibilidade, ou seja, onde estão localizados, e, por vezes, também da sua proximidade.

Quanto maior for a força do centro ácido, maior é a actividade do catalisador. Assim, a reactividade e selectividade dos zeólitos na catálise ácida depende da força e da quantidade de centros ácidos.

2.7.2 Dessilicação

A dessilicação é um processo que consiste na extracção de silício da rede do zeólito para criar mesoporosidade. A criação de mesoporos tem o intuito de melhorar a actividade dos catalisadores em diversas reacções. Assim, em vez de se utilizarem materiais mesoporosos que não possuem acidez e estabilidade tão elevadas como os zeólitos, originam-se zeólitos mesoporosos mantendo a sua acidez, fazendo da dessilicação um método muito promissor. [42]

2.7.3 Zeólito Y

O zeólito Y apresenta uma estrutura com duas subunidades, a cavidade sodalite e os duplos prismas hexagonais. Este zeólito tem uma parte dos seus centros ácidos nas supercavidades e outra parte nos prismas hexagonais. A primeira está acessível à maioria das moléculas orgânicas, mas a segunda encontra-se inacessível.

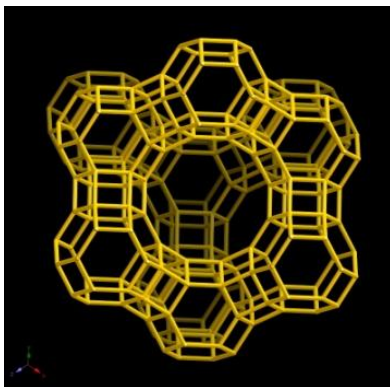


Figura 2.9 - Estrutura porosa do zeólito Y [51]

Como a proximidade dos centros protónicos afecta imenso a sua força (que aumenta conforme diminui a densidade dos centros) pode-se modificar a estrutura da rede cristalina através de tratamentos, alterando assim a acidez do zeólito e a densidade dos centros ácidos. [43]

2.7.3 Sílicas Mesoporosas

A sílica apresenta uma estrutura constituída por unidades tetraédricas de SiO_4 que pode ser cristalina ou amorfa. A estrutura da sílica mesoporosa é constituída por uma rede complexa de poros que lhe confere uma área superficial de 100 a 600 m^2/g . [44]

MCM-41

A sílica mesoporosa MCM-41 é a mais importante de uma família de materiais mesoporosos (M41S) e foi descoberta em 1992 por cientistas da *Mobil Oil Research and Development Corporation*. [45,46]

O catalisador MCM-41 apresenta uma organização de poros caracterizada por um arranjo hexagonal dos mesoporos e um sistema unidimensional de poros. Tem uma área superficial acima dos 700 m^2/g e, por vezes até, superior aos 1500 m^2/g , e um elevado

volume poroso, [47] com poros cujo diâmetro pode variar entre os 2 e os 10 nm e que apresentam uma espessura de parede de 1 nm. [46]

SBA-15

A sílica SBA-15 (*Micelle-Templated Silicas* (MTS) hexagonais), introduzida por *Zhao et al.* em 1998, apresenta uma elevada área específica, entre 700 a 900 m²/g, um tamanho de poros de 5 a 30 nm e paredes com uma espessura que varia entre 3,5 a 5,3 nm. [48,49]

3. Técnicas Experimentais

Neste capítulo irão ser apresentados os materiais utilizados neste trabalho, materiais poliméricos, os catalisadores e a técnica usada, Análise Termogravimétrica e Calorimetria Diferencial de Varrimento (TGA/DSC), para o estudo da degradação de polímeros.

3.1 Materiais Poliméricos

Para fazer este estudo recorreu-se a dois tipos de materiais poliméricos, o polietileno de alta densidade (PEAD) e uma mistura de vários compostos que constitui os resíduos de cabos eléctricos.

O polietileno de alta densidade puro sem adição de qualquer aditivo foi graciosamente fornecido pela Borealis. As amostras de PEAD em forma de pó tinham, de acordo com o fornecedor, um peso molecular $M_w \approx 290\,000$ ($\alpha = M_w/M_n \approx 20$); tendo como índices de fluidez $MFI5 = 0,39$ g/10 min; $MFI521 = 11,8$ g/10 min; $MFI21/MFI5 = 30$.

A amostra de resíduos de cabos eléctricos foi fornecida pela Pyroplas e era constituída por uma mistura de polietileno, polipropileno, retardantes de chama, alumínio e negro de fumo.

3.2 Catalisadores

Neste trabalho foi estudada a actividade de vários catalisadores na degradação de polímeros. Os catalisadores utilizados podem ser separados em dois grupos, sílicas mesoporosas e zeólitos. Utilizou-se ainda um outro catalisador, o Titânio 500, que já se encontrava preparado e caracterizado.

Sílicas Mesoporosas

Dentro do grupo das sílicas mesoporosas foram utilizados os seguintes catalisadores, $MCMSO_3H$, MCMTi300, MCMTi400, MCMTi500 e SBATi500.

Os catalisadores MCMTi300, MCMTi400, MCMTi500 e SBATi500 já estavam preparados e caracterizados. [50]

Tabela 3.1 – Identificação e Composição dos Catalisadores

Identificação do Catalisador	Composição do Catalisador
MCMTi300	MCM-41 com nanopartículas de TiO ₂ calcinadas a 300°C na proporção TiO ₂ :TEOS = 50:50 (em peso)
MCMTi400	MCM-41 com nanopartículas de TiO ₂ calcinadas a 400°C na proporção TiO ₂ :TEOS = 50:50 (em peso)
MCMTi500	MCM-41 com nanopartículas de TiO ₂ calcinadas a 500°C na proporção TiO ₂ :TEOS = 50:50 (em peso)
SBATi500	SBA-15 com nanopartículas de TiO ₂ calcinadas a 500°C na proporção TiO ₂ :TEOS = 50:50 (em peso)

- Características dos Catalisadores

Tabela 3.2 - Características dos Catalisadores Mesoporosos

Catalisador	Tamanho de poro (Å)	Volume total de poros (cm³/g)	Área específica de BET (m²/g)
MCMTi300	33,4	0,3	301
MCMTi400	32,0	0,2	259
MCMTi500	31,7	0,3	360
SBATi500	66,2	0,4	300

O catalisador MCMSO₃H já se encontrava preparado e caracterizado.

Zeólitos

Neste trabalho utilizou-se um zeólito original e cinco zeólitos dessilicados a partir do primeiro.

O zeólito Z foi obtido a partir do zeólito NaY comercial (Si/Al =2,5) Aldrich que foi permutado com NH₄NO₃ (1M) a 90°C e, posteriormente, calcinado a 550°C durante 6h.

As amostras de zeólito Y comercial foram dessilicadas através de um tratamento com NaOH (1g de zeólito/25 ml de solução) com concentrações que variam entre 0,4 e 1 M, a 90°C, durante intervalos de tempo variados (30-240 min).

O zeólito DZ1 sofreu um tratamento com uma concentração de NaOH de 0,4M durante 30 minutos, o zeólito DZ2 sofreu um tratamento com uma concentração de NaOH de 0,4M durante 60 minutos, o zeólito DZ3 sofreu um tratamento com uma concentração de NaOH de 1M durante 240 minutos, o zeólito DZ4 sofreu um tratamento com uma concentração de NaOH de 1M durante 120 minutos, o zeólito DZ5 sofreu um tratamento com uma concentração de NaOH de 1M durante 60 minutos.

- Características dos Catalisadores

Tabela 3.3 - Características dos Catalisadores Zeolíticos

Catalisador	Área específica (m²/g)	Área meso (m²/g)	Volume total de poros (cm³/g)	Volume micro (cm³/g)	Volume meso (cm³/g)	dpmeso (nm)
Z	904	69	0,34	0,31	0,03	3,6
DZ1	705	65	0,44	0,38	0,06	4,9
DZ2	925	57	0,36	0,32	0,04	4,7
DZ3	745	63	0,45	0,38	0,07	6,6
DZ4	627	54	0,41	0,34	0,07	8,1
DZ5	564	49	0,33	0,28	0,05	6,3

O tratamento com NaOH origina um aumento do volume micro e mesoporoso devido á remoção dos átomos de silício.

Verifica –se que para as amostras tratadas com NaOH 0,4M há uma diminuição do volume de mesoporos com o aumento do tempo de tratamento. O tratamento durante meia hora provoca um aumento do volume micro e mesoporoso, tendo –se observado um aumento no tamanho dos mesoporos.

Aumentando a concentração da base verifica-se um aumento do volume mesoporoso e do tamanho dos mesoporos para as amostras DZ3 e DZ4. A amostra DZ5 apresenta uma diminuição significativa da área específica que se pode dever a uma diminuição da cristalinidade ou à presença de Al ou Si extra rede. Através das técnicas de caracterização por difracção de raios X e RMN de estado sólido (Si e Al), poder-se – ia ter uma caracterização mais completa destas amostras.

3.3 Preparação da amostra

Os ensaios efectuados neste estudo foram todos realizados no aparelho PerkinElmer STA 6000 (Simultaneous Thermal Analyzer) com Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) simultâneas.

Para se fazerem este tipo de ensaios são necessários alguns procedimentos que podem variar consoante o aparelho que se está a utilizar. Neste caso, depois de se ligar o aparelho e verificar se está programado para as condições pretendidas, coloca-se o cadinho de alumina vazio lá dentro e tara-se a balança. De seguida, a amostra é colocada no cadinho e o ensaio pode ser iniciado. O procedimento usado em todos os ensaios foi o mesmo, ou seja, primeiro colocou-se no cadinho a amostra de plástico (polietileno de alta densidade puro (PEAD) ou misturas (resíduos de cabos eléctricos)) e depois juntou-se o catalisador (aproximadamente 3 mg). Apenas nos ensaios em que as amostras eram só de PEAD e só de Resíduos de Cabos Eléctricos não foram colocados catalisadores.

3.4 Perfil de Temperaturas

Todos os ensaios foram realizados numa atmosfera de azoto com um fluxo contínuo de 20 ml/min e submetidos a partir da temperatura ambiente até aos 600°C.

O programa seguido em cada ensaio foi sempre o mesmo. Cada um é constituído por dois ciclos iguais que começam com uma etapa isotérmica de 10 minutos a 30°C. De seguida, há um aumento de temperatura dos 30°C aos 600°C, a uma velocidade de 10°C/min, e depois novamente um período isotérmico de 10 minutos. Por fim, dá-se o arrefecimento até aos 30°C, mas desta vez com uma velocidade de 50°C/min. O segundo ciclo tem exactamente as mesmas etapas que o primeiro, e tem como propósito permitir a obtenção da linha de base para corrigir o fluxo de calor.

As temperaturas a atingir bem como a velocidade de aquecimento acima referidas foram as utilizadas neste estudo, mas podem ser alteradas consoante o ensaio que se pretender realizar.

3.5 Equipamento

O equipamento de análise térmica TGA/DSC simultânea utilizado foi o PerkinElmer STA 6000 e, para além do próprio aparelho, é necessário também um banho termostático, um computador e a linha de gás.



Figura 3.1 - Aparelho de Análise de TGA/DSC



Figura 3.2 - Banho Termostático e Linhas de Gás

O Software Pyris Series – STA 600 está instalado no computador ligado ao equipamento e registra todos os dados obtidos em cada ensaio, tornando-se essencial na análise dos mesmos.



Figura 3.3 - Equipamento de Análise de TGA/DSC

A amostra é colocada no cadinho. O cadinho de alumina é colocado na balança que se encontra dentro do aparelho.



Figura 3.4 - Cadinho de Alumina

4. Análise de Resultados

Neste capítulo, irá estudar-se a degradação catalítica do polietileno de alta densidade, utilizando vários catalisadores, sílicas mesoporosas e zeólitos com vários valores de dessilicação.

O estudo irá também incidir sobre a degradação catalítica de resíduos de cabos eléctricos com dois catalisadores, um zeólito e um zeólito dessilicado.

Tal como referido anteriormente, as condições experimentais utilizadas em todos os ensaios foram mantidas constantes, a fim de se evitar que esses factores variassem, podendo influenciar os resultados obtidos.

Os resultados que irão ser apresentados foram todos obtidos a partir da análise de termogravimetria (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) simultânea.

4.1 Degradação Térmica do Polietileno de alta densidade (PEAD)

4.1.1 Amostra de PEAD

Para estudar a influência dos catalisadores na degradação do polietileno, realizou-se primeiro um ensaio só com o polímero, a fim de perceber o seu comportamento durante a pirólise.

No gráfico seguinte, encontram-se os resultados obtidos na análise DSC/TGA para o polietileno de alta densidade (PEAD).

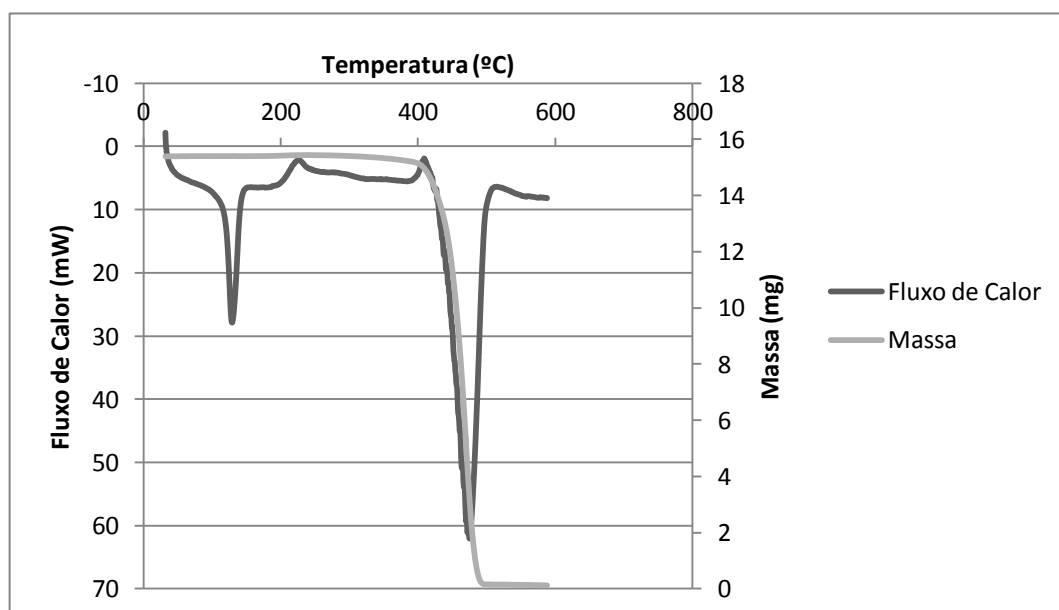


Figura 4.1 - Amostra de PEAD

Através da observação da figura, conclui-se que a amostra evolui ao longo do tempo, apresentando dois picos endotérmicos, o primeiro correspondente à temperatura de fusão e o segundo à temperatura de degradação. O pico de fusão ocorre aos 127°C, sem perda de massa, como seria de esperar, e o pico de degradação ocorre aos 471°C, acompanhado de uma enorme perda de massa.

A massa, como se pode observar, diminui ao longo do gráfico, atingindo valores praticamente nulos, uma vez que se trata da degradação térmica do polímero e, por isso, a única substância presente na amostra (PEAD) está a ser degradada ao longo do tempo.

4.2 Degradação Catalítica do Polietileno de Alta Densidade (PEAD)

Ao longo dos próximos gráficos, sempre que se tratar de uma amostra que contém catalisador e polímero verifica-se que a massa diminui ao longo do tempo, não chegando a atingir o valor zero, uma vez que apesar de se estar a degradar o polímero, continua a estar presente na amostra o catalisador.

4.2.1 Catalisadores: Sílicas Mesoporosas

4.2.1.1 Amostra de PEAD com o catalisador Titânio 500

No gráfico seguinte, encontram-se os resultados obtidos para a pirólise catalítica do PEAD, usando como catalisador o Titânio 500.

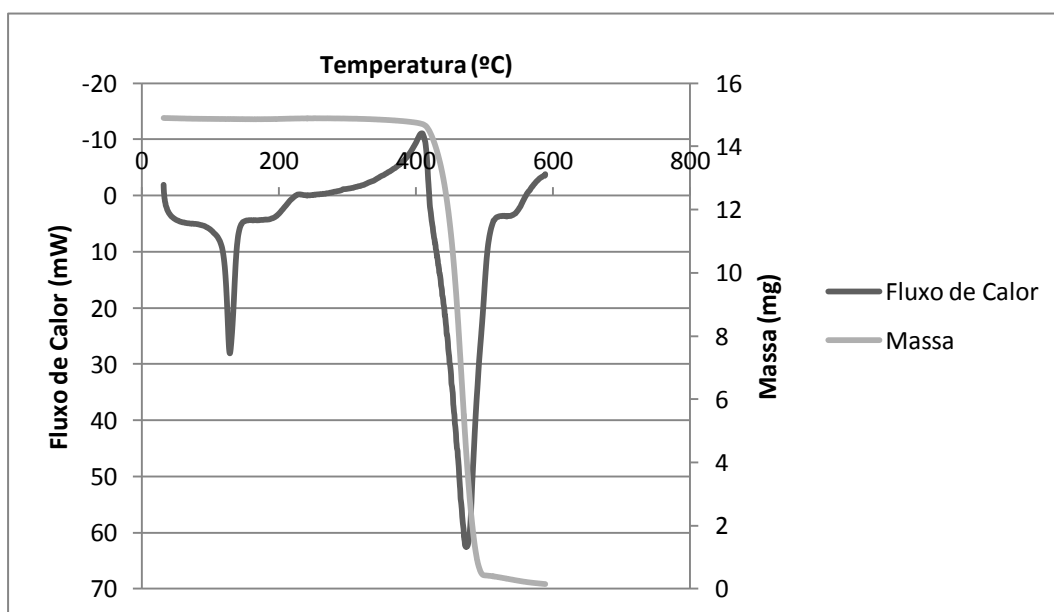


Figura 4.2 - Amostra de PEAD com o catalisador Titânio 500

Como é possível observar, no gráfico acima, surgem dois picos a temperatura diferente, sendo que apenas o segundo é acompanhado de perda mássica. Assim, conclui-se que o primeiro pico é o pico de fusão e ocorre aos 127°C, e o segundo pico é o pico de degradação, daí existir a perda de massa, e acontece aos 470°C.

4.2.1.2 Amostra de PEAD com o catalisador MCMSO₃H

No gráfico seguinte, podem-se observar os resultados obtidos para a pirólise catalítica do PEAD, quando o catalisador usado é o MCMSO₃H.

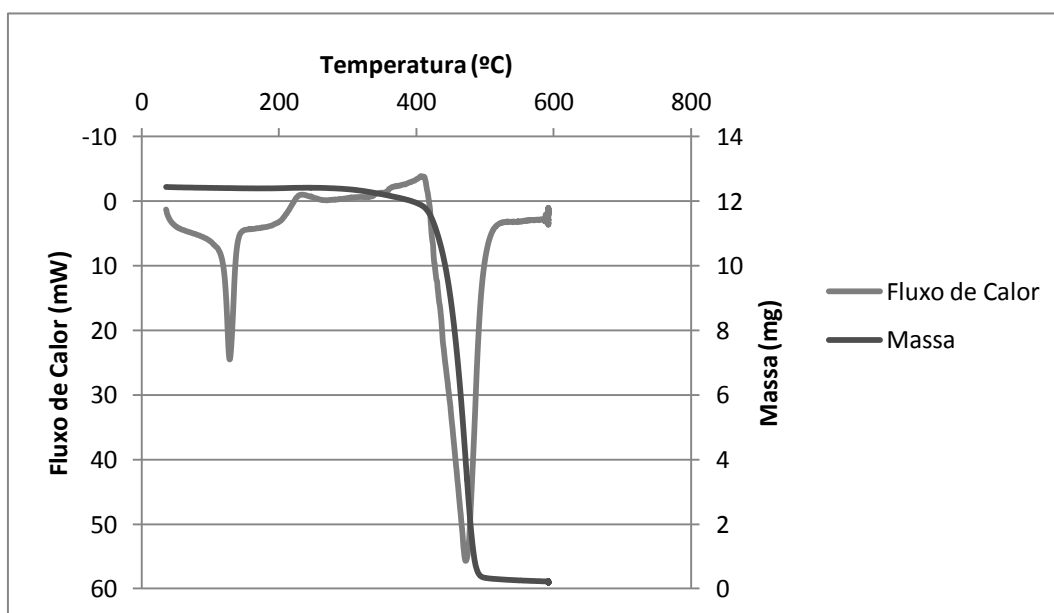


Figura 4.3 - Amostra de PEAD com o catalisador MCMSO₃H

Através da observação do gráfico acima, conclui-se que o mesmo apresenta dois picos e a degradação da amostra ao longo do tempo. O primeiro pico representado corresponde à temperatura de fusão que, neste caso, ocorre aos 126°C, e o segundo pico corresponde à temperatura em que o polímero se degrada e que se verifica aos 468°C. A perda de massa só ocorre quando se dá a degradação do material, como seria de esperar.

4.2.1.3 Amostra de PEAD com o catalisador MCM Ti 300

No seguinte gráfico estão representadas as curvas de fluxo de calor e de perda de massa para o PEAD, quando é utilizado como catalisador o MCM Ti 300.

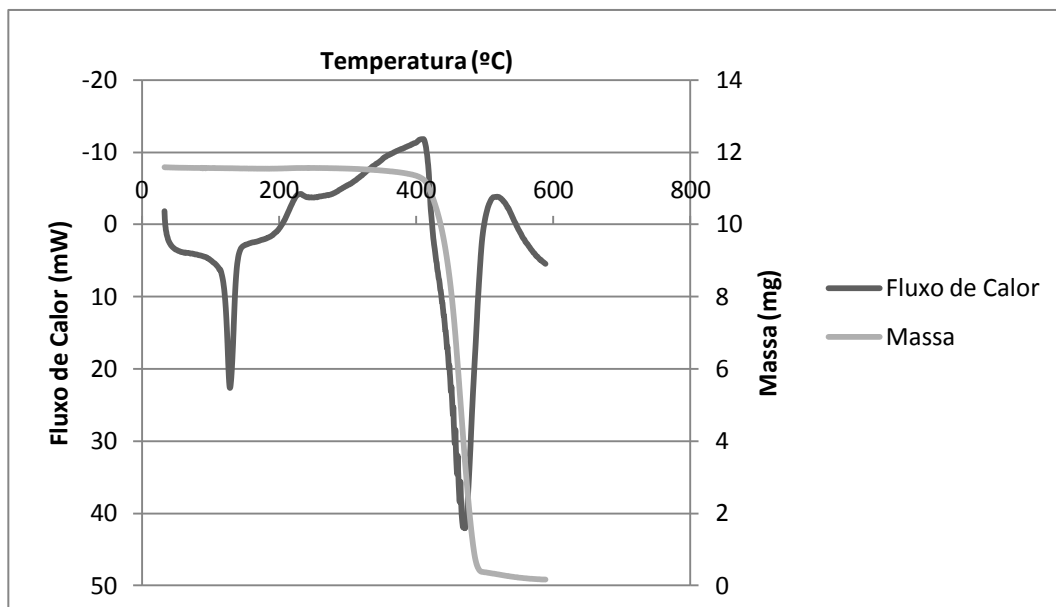


Figura 4.4 - Amostra de PEAD com o catalisador MCM Ti 300

Analisando o gráfico acima representado, pode-se observar que existem dois picos, um pico para a temperatura de fusão e outro pico para a temperatura de degradação. A fusão do polímero verifica-se que ocorre aos 126°C, sem perda de massa, e a degradação ocorre aos 466°C, com perda de massa.

4.2.1.4 Amostra de PEAD com o catalisador MCM Ti 500

No gráfico abaixo, podem-se observar os resultados obtidos para a pirólise do PEAD, usando o MCM Ti 500 como catalisador.

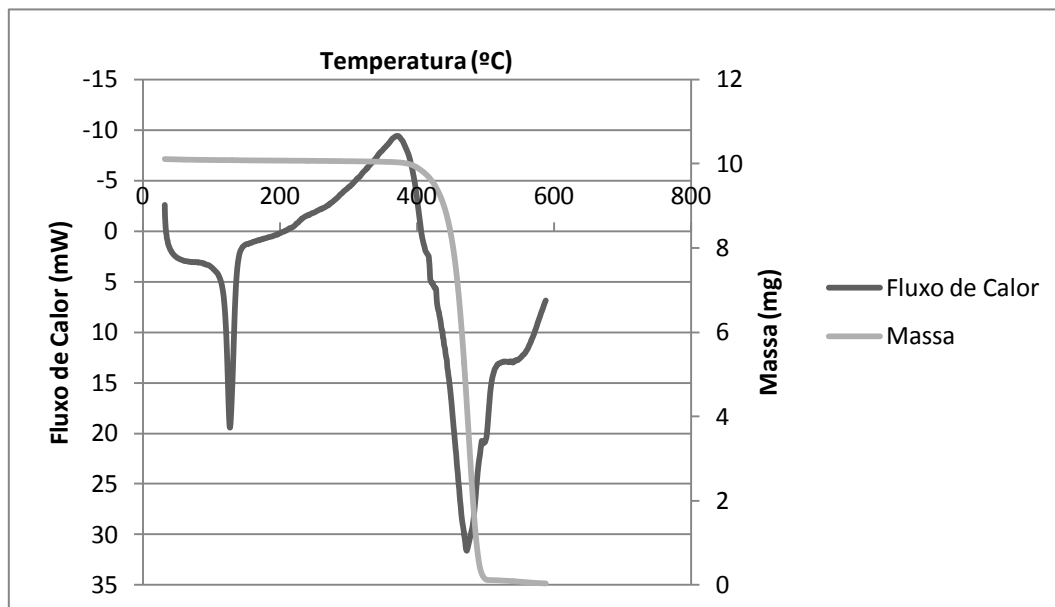


Figura 4.5 - Amostra de PEAD com o catalisador MCM Ti 500

Através da observação das curvas obtidas no gráfico, conclui-se que a amostra apresenta dois picos, pico de fusão e pico de degradação, respectivamente. O primeiro pico surge aos 126°C e, como se trata da temperatura de fusão, não apresenta perda de massa. O segundo pico (pico de degradação) aparece aos 469°C, apresentando perda de massa, como seria de esperar.

4.2.1.5 Amostra de PEAD com o catalisador MCM Ti 400

O gráfico seguinte representa as curvas obtidas para a pirólise do PEAD, tendo como catalisador o MCM Ti 400.

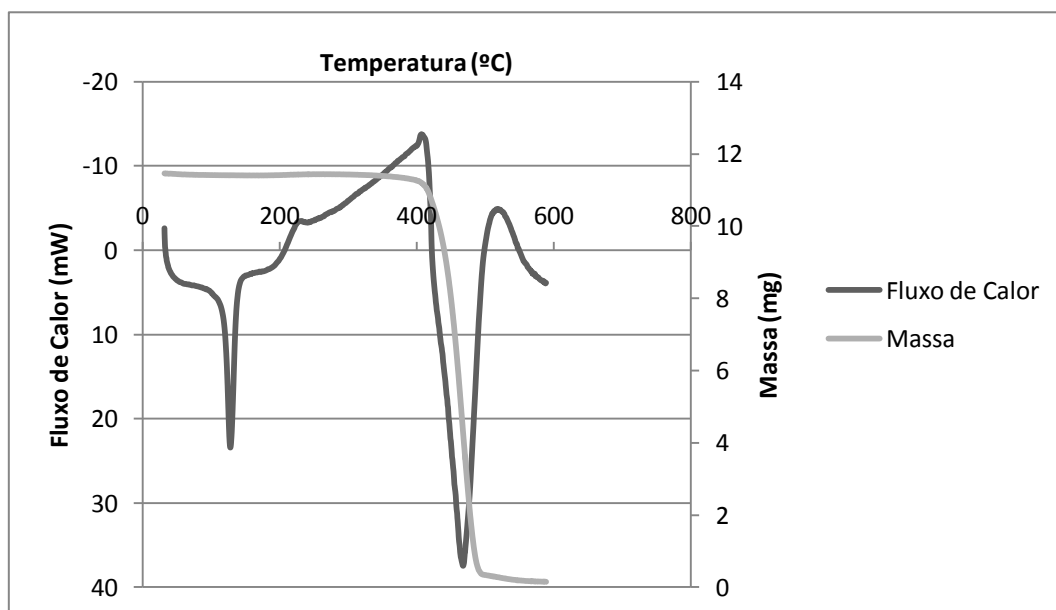


Figura 4.6 - Amostra de PEAD com o catalisador MCM Ti 400

Observando o gráfico acima, verifica-se que a amostra se degrada ao longo do tempo, apresentando um pico de fusão aos 127°C, sem ocorrência de perda mássica, e um pico de degradação aos 463°C, acompanhado de perda de massa, como era expectável.

4.2.1.6 Amostra de PEAD com o catalisador SBA Ti 500

No gráfico seguinte podem-se observar os resultados obtidos para a pirólise catalítica do PEAD, em que o catalisador usado foi o SBA Ti 500.

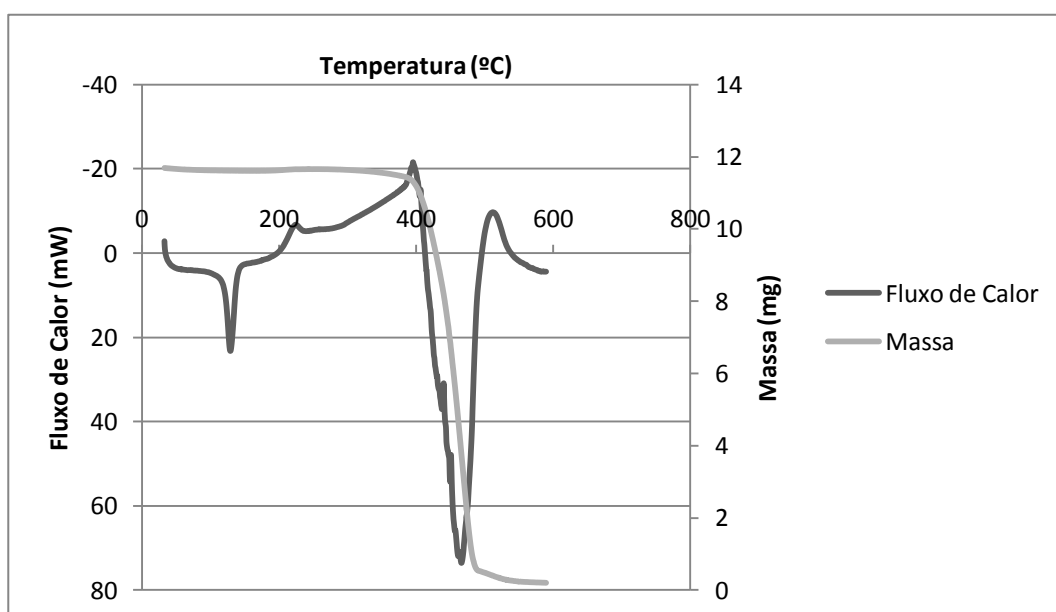


Figura 4.7 - Amostra de PEAD com o catalisador SBA Ti 500

Através da análise do gráfico, conclui-se que existe degradação do polímero e que a curva de fluxo de calor apresenta dois picos. O primeiro pico corresponde ao pico de fusão, ocorre aos 126°C, sem perda de massa, e o segundo pico corresponde ao pico de degradação, ocorre aos 459°C, com perda de massa.

Picos de Fusão e Picos de Degradação para as amostras de PEAD com cada catalisador

Tabela 4.1 - Picos de Fusão e Picos de Degradação para as amostras de PEAD com cada catalisador

	Pico de Fusão (°C)	Pico de Degradação (°C)
PEAD	127	471
Titânio 500 + PEAD	127	470
MCMSO3H + PEAD	126	468
MCM Ti 300 + PEAD	126	466
MCM Ti 500 + PEAD	126	469
MCM Ti 400 + PEAD	127	463
SBA Ti 500 + PEAD	126	459

Como se pode verificar pela tabela anterior, todos os catalisadores apresentados revelam pouca eficácia na diminuição da temperatura de degradação do PEAD, uma vez que reduzem muito pouco o valor do pico de degradação. A diminuição verificada com a utilização destes catalisadores varia entre 1 a 12°C, o que é pouco significativo. O facto de não serem muito eficazes, apesar de serem catalisadores mesoporosos (têm poros maiores, o que deveria permitir a entrada do polímero), pode ser justificado talvez por não serem suficientemente ácidos.

De todos os catalisadores apresentados na tabela, aquele que tem um melhor comportamento com o PEAD, ou seja, aquele que diminui mais o valor do pico de degradação do PEAD é o catalisador SBA Ti 500. Isto pode ser explicado pelo facto de ser aquele que apresenta um tamanho de poros maior, o que facilita e permite mais a entrada do polímero, assim como o maior volume total de poros. O catalisador que revela uma menor diminuição do pico de degradação (1°C) é o Titânio 500.

Os catalisadores MCM Ti 300, MCM Ti 400 e MCM Ti 500 foram calcinados a temperaturas diferentes, 300°C, 400°C e 500°C, respectivamente, o que influenciou o tamanho dos poros obtidos, embora a diferença não seja muito grande. No entanto, verificou-se que quando usados na degradação de PEAD, aquele que pior desempenho teve, baixou

menos a temperatura de degradação do polímero, foi aquele que possui poros com tamanho inferior, o MCM Ti 500. Estes catalisadores diminuíram a temperatura de degradação do PEAD em cerca de 8 a 2°C, o que se pode constatar não ser uma diminuição significativa.

Os picos de fusão ocorrem todos aproximadamente à mesma temperatura, como seria de esperar, uma vez que se tratam de amostras com o mesmo polímero (PEAD) a ser degradado, independentemente do catalisador que se utiliza. Como tal, o pico de fusão apresentado é a temperatura à qual o PEAD funde.

4.2.2 Catalisadores: Zeólitos

4.2.2.1 Sem tratamento de Dessilicação

4.2.2.1.1 Amostra de PEAD com o catalisador Z

O gráfico seguinte representa as curvas obtidas da pirólise catalítica de PEAD, utilizando como catalisador o zeólito Z.

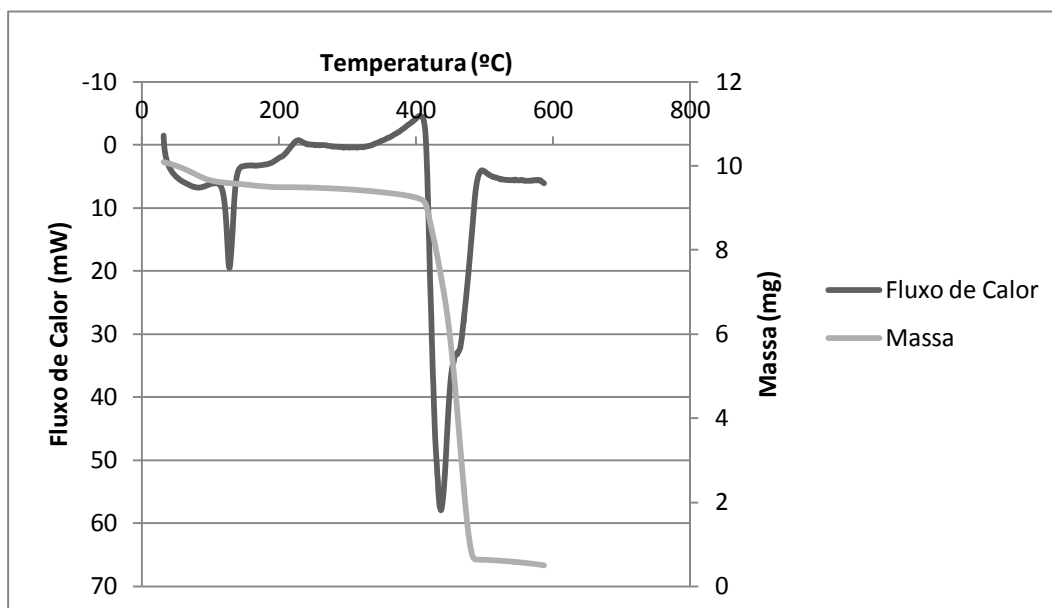


Figura 4.8 - Amostra de PEAD com o catalisador Z

Analisando o gráfico, pode-se constatar que os resultados apresentam dois picos na curva de fluxo de calor, sendo o primeiro correspondente à temperatura de fusão e o segundo correspondente à temperatura de degradação. No pico de fusão, a 126°C, não existe perda de massa, e no pico de degradação, a 434°C, existe perda de massa da amostra, tal como se esperava.

4.2.2.2 Com tratamento de Dessilicação

4.2.2.2.1 Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ1

O gráfico seguinte demonstra as curvas de fluxo de calor e de perda de massa obtidas na pirólise catalítica de PEAD, tendo como catalisador o zeólito dessilicado DZ1.

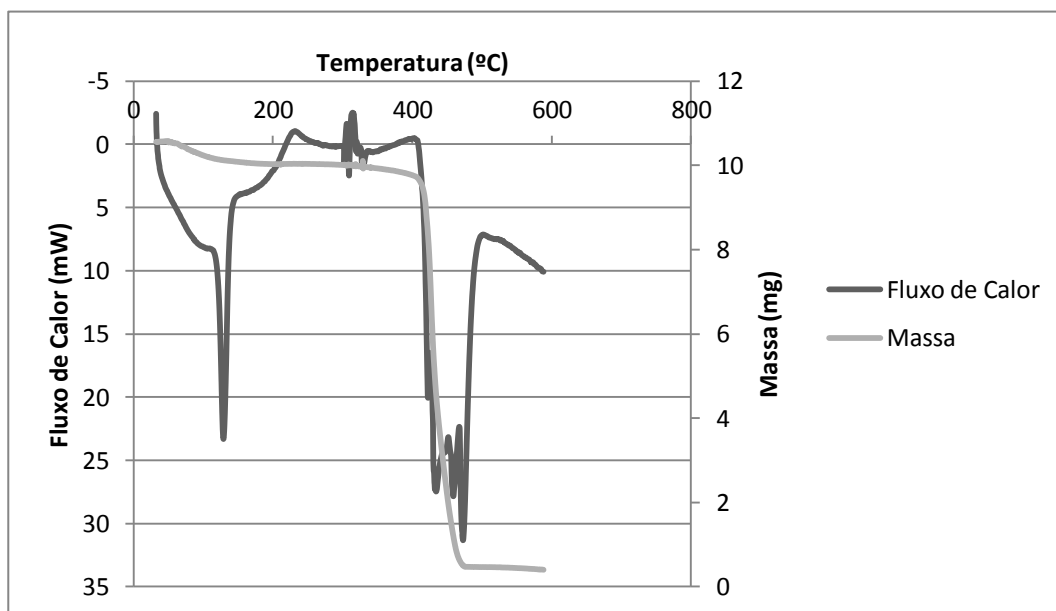


Figura 4.9 - Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ1

Pela observação do gráfico, verifica-se que ocorrem, para além do pico de fusão onde não existe perda de massa, vários picos na zona de degradação. Esta variedade de picos pode ser explicada por factores como a heterogeneidade do tamanho dos poros e a existência de centros activos diferentes devido ao tratamento de dessilicação.

O pico de fusão acontece aos 128°C e o primeiro pico de degradação com maior relevância ocorre aos 422°C, associado a uma perda de massa significativa.

A massa, como se pode observar, diminui ao longo do tempo, não chegando a atingir o valor zero, uma vez que apesar de se estar a degradar o polímero, continua a estar presente na amostra o catalisador.

4.2.2.2.2 Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ2

No seguinte gráfico encontram-se os resultados obtidos para a pirólise catalítica de PEAD com outro zeólito dessilicado, o DZ2.

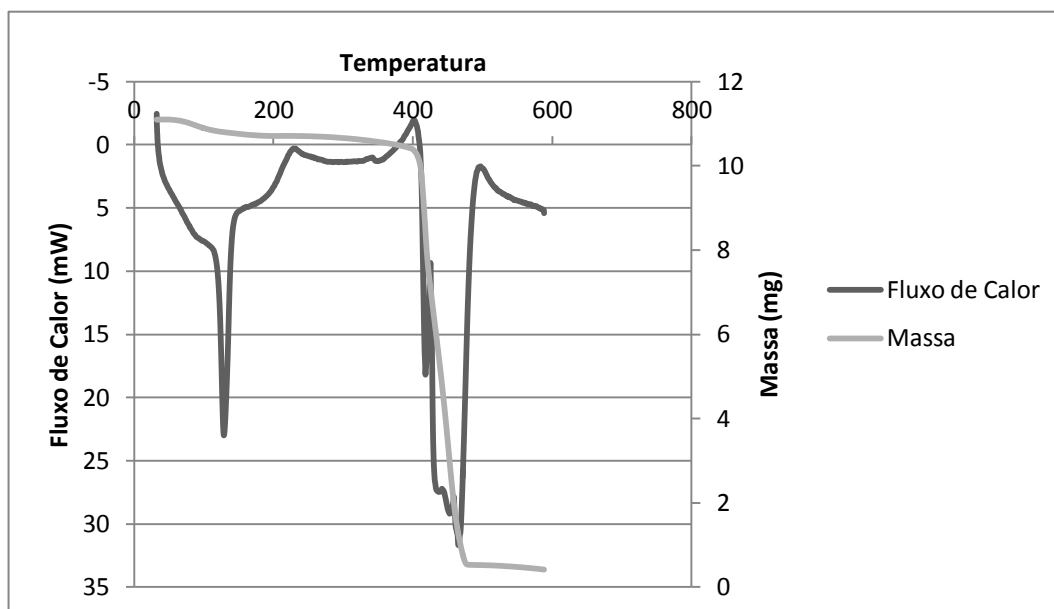


Figura 4.10 - Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ2

Observando as curvas representadas no gráfico, pode-se constatar que existem vários picos de degradação e um pico de fusão. A existência desta quantidade de picos de degradação pode ser justificada pelos factos anteriormente explicitados.

Neste caso, o pico de fusão ocorre aos 128°C, sem perda mássica, e o primeiro pico relevante de degradação ocorre aos 418°C, com perda de massa.

4.2.2.2.3 Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ3

No gráfico seguinte estão representados os resultados obtidos da pirólise catalítica de PEAD, tendo como catalisador o zeólito dessilicado DZ3.

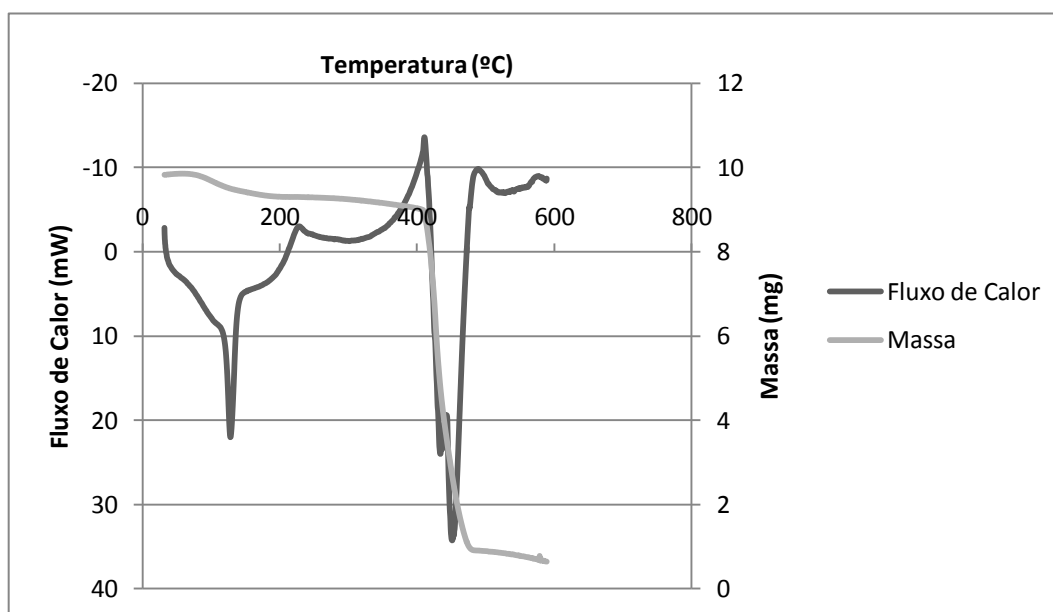


Figura 4.11 - Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ3

Através da análise do gráfico, conclui-se que existem três picos diferentes, um primeiro que diz respeito à temperatura de fusão e um segundo e terceiro que são respeitantes à temperatura de degradação. As razões que podem justificar número variado de picos de degradação foram descritas anteriormente.

O polímero, neste caso, funde a uma temperatura de 128°C, sem perder massa, ocorrendo o primeiro pico de degradação aos 433°C, com perda de massa associada.

4.2.2.2.4 Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ4

No seguinte gráfico encontram-se os resultados obtidos para a pirólise catalítica de PEAD com outro zeólito dessilicado, o DZ4.

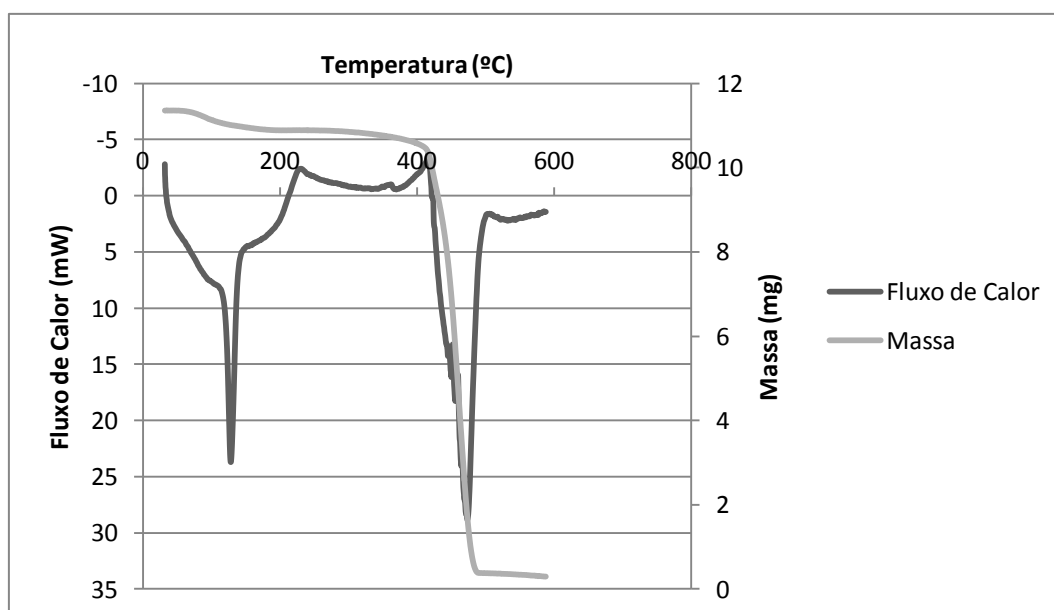


Figura 4.12 - Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ4

Através da análise do gráfico, é possível observar, novamente, mais do que um pico na zona de degradação, embora neste caso os picos tenham menor expressividade. Os factores que podem levar à ocorrência de mais do que um pico de degradação foram explicados anteriormente.

O pico de fusão do material ocorre a 127°C, sem perda de massa, e o primeiro pico de degradação acontece aos 449°C, com perda mássica associada.

4.2.2.2.5 Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ5

No gráfico seguinte estão representados os resultados obtidos da pirólise catalítica de PEAD, tendo como catalisador o zeólito dessilicado DZ5.

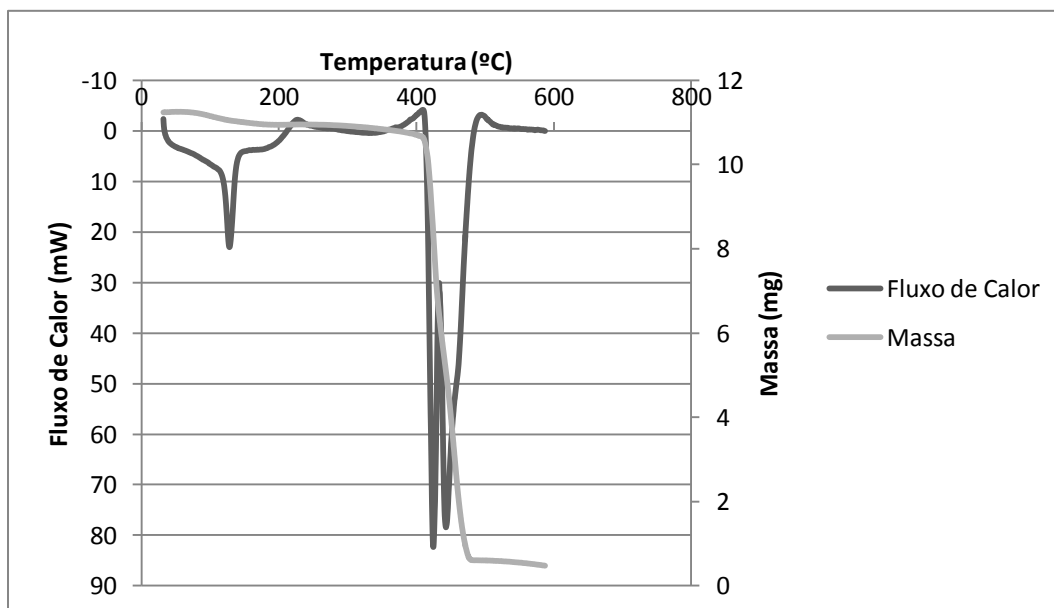


Figura 4.13 - Amostra de PEAD com o catalisador dessilicado DZ5

Com a observação do gráfico pode-se verificar que, mais uma vez, surgem vários picos de degradação, dois neste caso, para além do pico de fusão. Os motivos que podem ter levado a tal encontram-se explicados anteriormente.

A temperatura a que funde o polímero é 126°C e, como seria de esperar, não tem associada nenhuma perda de massa significativa. A temperatura do primeiro pico de degradação é 425°C e verifica-se perda mássica nesta fase.

Picos de Fusão e Picos de Degradação para as amostras de PEAD com cada catalisador

Tabela 4.2 - Picos de Fusão e Picos de Degradação para as amostras de PEAD com cada catalisador

	Pico de Fusão (°C)	Picos de Degradação (°C)			
PEAD	127	471			
Z + PEAD	126	434			
DZ1 + PEAD	128	422	432	458	472
DZ2 + PEAD	128	418	432	449	464
DZ3 + PEAD	128	433		451	
DZ4 + PEAD	127	449	455		471
DZ5 + PEAD	126	425		442	

Observando os valores na tabela acima, pode-se verificar que, comparativamente com os valores apresentados pelos catalisadores anteriores, os zeólitos são mais eficazes. Enquanto os catalisadores mesoporosos apresentam uma diminuição do valor do pico de degradação de 1 a 8°C, os zeólitos apresentam uma diminuição que pode atingir uma diferença de 53°C. Esta discrepância de valores entre estes dois tipos de catalisadores pode estar relacionada com o facto de os zeólitos serem catalisadores mais ácidos que as sílicas mesoporosas, o que influencia a degradação do polímero.

O zeólito Z, sem qualquer tratamento de dessilicação, apresenta uma diminuição no pico de degradação, relativamente ao valor apresentado pela pirólise térmica de PEAD, de cerca de 38°C, o que se trata de uma diminuição bastante relevante.

No entanto, quando se trata dos zeólitos dessilicados, todos apresentam mais do que um pico de degradação, o que dificulta um pouco a interpretação da funcionalidade que estes têm na pirólise do PEAD, ou seja, é difícil concluir se são uma boa opção, uma vez que têm picos com temperaturas muito diferentes da temperatura de degradação térmica do polímero, mas ao mesmo tempo também têm picos com valores muito próximos. O facto de terem sido submetidos a tratamentos de dessilicação em condições díspares fez com que os resultados que apresentam sejam, também eles, diferentes. O zeólito dessilicado com resultados mais positivos é o zeólito DZ2, uma vez que todos os picos de degradação apresentam valores de temperatura inferiores (ou muito próximos) dos picos de degradação observados com outros zeólitos dessilicados.

Como já foi referido anteriormente, os picos de fusão ocorrem todos aproximadamente à mesma temperatura, como seria de esperar, uma vez que se tratam de amostras com o mesmo polímero (PEAD) a ser degradado, independentemente do catalisador que se utiliza. Como tal, o pico de fusão apresentado é a temperatura à qual o PEAD se funde.

4.2.2.2.6 Amostra de PEAD puro e PEAD com o catalisador Z

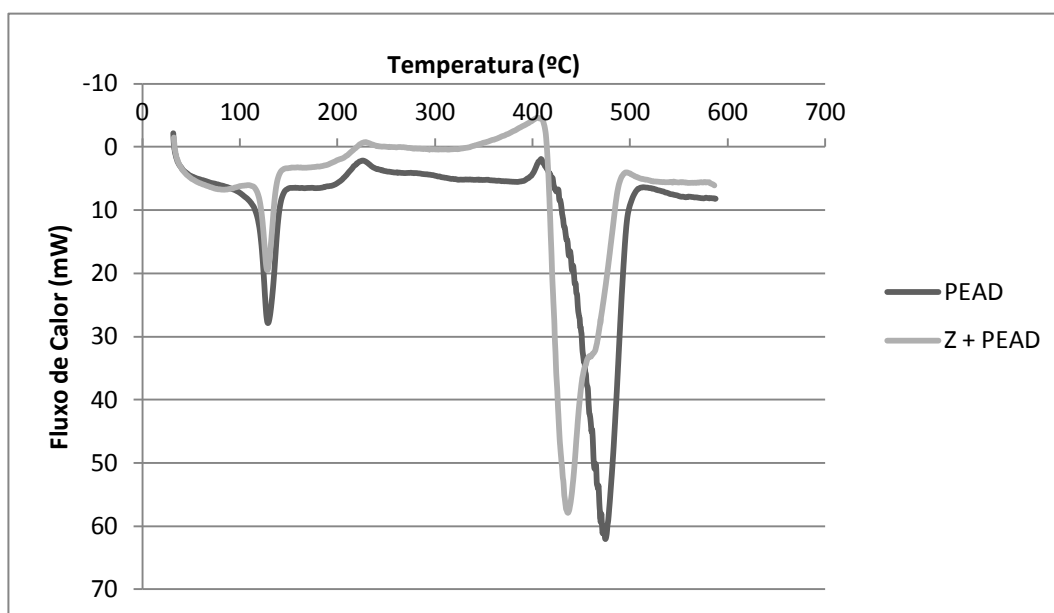


Figura 4.14 - Amostra de PEAD puro e PEAD com o catalisador Z

Como se pode verificar pela observação do gráfico, o pico de degradação do PEAD está bastante mais deslocado para a esquerda quando se trata de uma amostra de PEAD com o catalisador Z do que quando se trata de uma amostra apenas com PEAD. Isto demonstra que este catalisador consegue diminuir a temperatura a que se degrada o polímero, passando o pico de degradação a ocorrer aos 434°C em vez dos 471°C obtidos na degradação térmica.

A eficácia deste catalisador na degradação do PEAD pode ser justificada pelo facto de ser um catalisador ácido e com bastante porosidade.

4.2.2.2.7 Amostra de PEAD puro e PEAD com os catalisadores DZ1 e DZ2

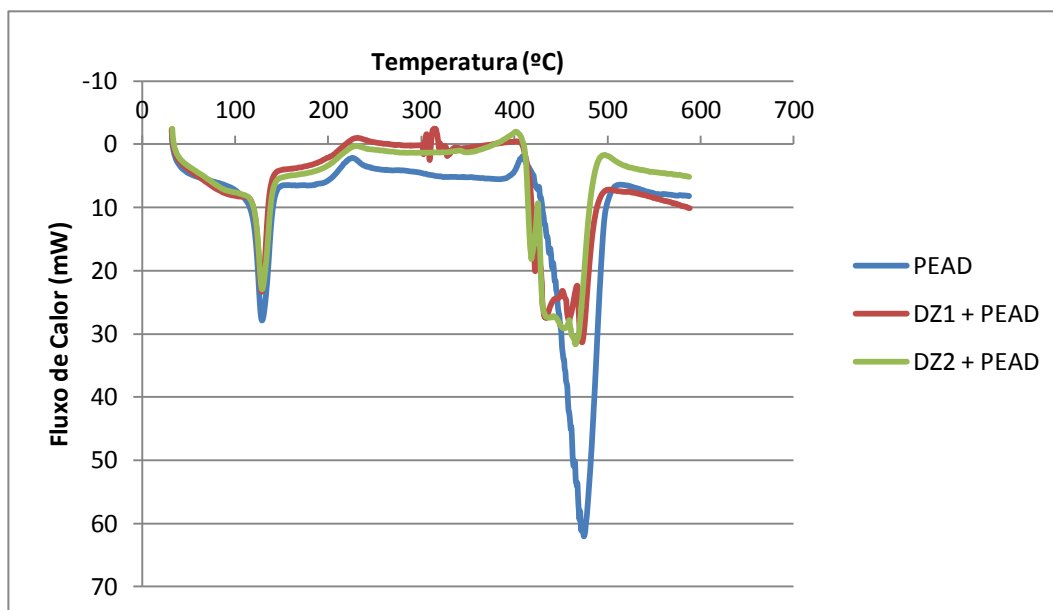


Figura 4.15 - Amostra de PEAD puro e PEAD com os catalisadores DZ1 e DZ2

Pela observação do gráfico, pode-se concluir que ambos os catalisadores (DZ1 e DZ2) diminuem significativamente a temperatura onde começa a ocorrer degradação. No entanto, trata-se de dois catalisadores dessilicados e, como se pode verificar pelo número de picos de degradação, podem apresentar alguma heterogeneidade na sua estrutura e vários tamanhos de poros. Isto faz com que a degradação comece a ocorrer a temperaturas inferiores à do PEAD puro, mas termine aproximadamente à mesma temperatura. Ainda assim, o catalisador DZ2 consegue obter resultados mais positivos na degradação do polímero, uma vez que a degradação se inicia aos 418°C e termina aos 464°C, enquanto a degradação obtida com a utilização do catalisador DZ1 começa aos 422°C e termina nos 472°C.

Esta diferença de resultados pode ser explicada pelo facto de serem catalisadores sujeitos a tratamentos de dessilicação em diferentes condições, o que leva a que as características dos mesmos sejam também relativamente diferentes. O catalisador DZ1 apresenta um volume total de poros superior ao catalisador DZ2, mas provavelmente tem um carácter menos ácido, o que pode justificar o facto dos resultados obtidos pelo catalisador DZ2 serem melhores do que os obtidos pelo catalisador DZ1.

Assim, relativamente aos catalisadores dessilicados com uma concentração de NaOH de 0,4M, o que se revela mais eficaz na degradação do PEAD, uma vez que diminui mais a sua temperatura de degradação, é aquele que sofreu o tratamento durante 60 minutos.

4.2.2.2.8 Amostra de PEAD puro e PEAD com os catalisadores DZ3, DZ4 e DZ5

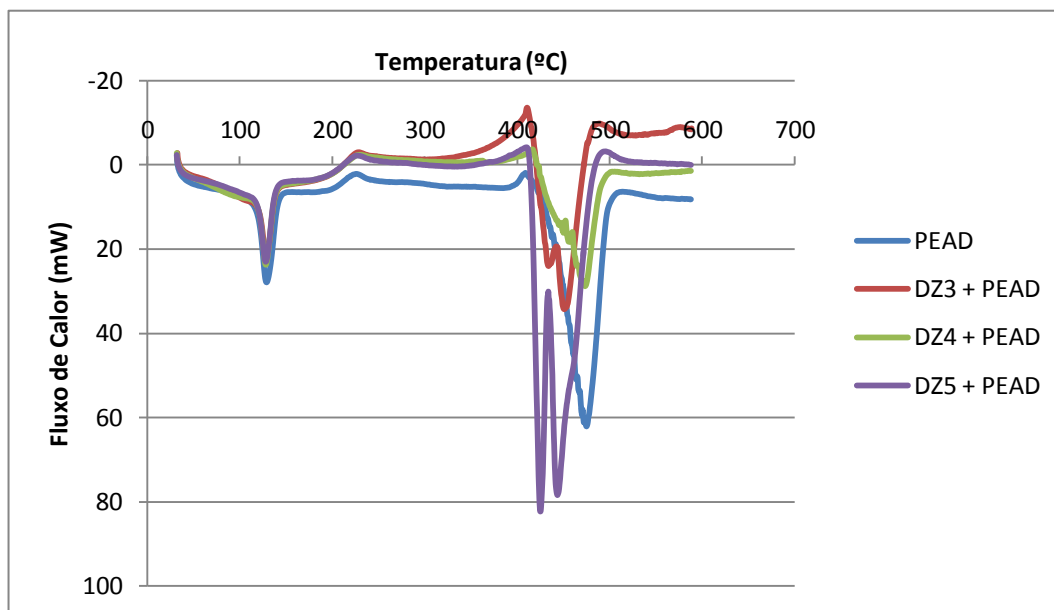


Figura 4.16 - Amostra de PEAD puro e PEAD com os catalisadores DZ3, DZ4 e DZ5

Através da análise do gráfico, verifica-se que todos estes catalisadores (DZ3, DZ4 e DZ5) diminuíram a temperatura de degradação do PEAD. Tal como já foi referido, com estes zeólitos dessilicados o polímero apresenta vários picos de degradação, pois estes catalisadores poderão ter uma estrutura muito heterogénea, talvez provocada pelo tratamento de dessilicação, o que faz com que a temperatura dependa da interacção entre os centros activos do catalisador e o polímero.

A amostra de PEAD com catalisador DZ3 apresenta um intervalo de degradação que varia entre os 433°C e os 451°C, a amostra de PEAD com catalisador DZ4 apresenta degradação entre os 449°C e os 471°C e a amostra de PEAD com catalisador DZ5 degrada-se entre os 425°C e os 442°C. Tendo em conta que o PEAD puro tem um pico de degradação aos 471°C, estes catalisadores mostram alguma eficácia no que respeita à diminuição da temperatura a que se degrada o polímero.

Como se pode observar na figura, a curva com maior diminuição de temperatura de degradação, é a que se refere à amostra de PEAD com catalisador DZ5, e a curva com menor diferença de temperatura de degradação quando comparada com a curva da amostra de PEAD, é a que diz respeito à amostra de PEAD com catalisador DZ4. Isto significa que, entre os três catalisadores apresentados neste gráfico, o que permite obter melhores resultados na degradação catalítica do polímero é o DZ5 e o que tem pior comportamento é o DZ4. A justificação para tal pode estar relacionada com as diferentes características que cada um possui, devido às várias condições a que foram sujeitos durante o tratamento de dessilicação.

O catalisador DZ5, apesar de ter um volume total de poros inferior ao do catalisador DZ4, um menor volume de mesoporos e um diâmetro médio de mesoporos também inferior, poderá apresentar maior acidez, o que pode explicar o seu melhor desempenho na degradação de PEAD.

Comparando os catalisadores DZ3 e DZ4 verifica-se que o catalisador DZ4 tem mesoporos com tamanho médio superior ao DZ3, o que deveria facilitar a acessibilidade do polímero. No entanto, a degradação do polímero ocorre numa gama de temperatura inferior para a amostra DZ3 provavelmente porque a amostra é mais ácida.

Concluindo, entre os catalisadores dessilicados com uma concentração de NaOH de 1M, em que se variaram os intervalos de tempo do tratamento, aquele que revelou diminuir mais a temperatura de degradação do PEAD foi o catalisador preparado com um intervalo de tempo de 60 minutos.

Assim, e tendo em consideração as conclusões retiradas da análise dos dois gráficos anteriores, pode-se concluir que o tratamento de dessilicação do zeólito Z que produz catalisadores com melhor desempenho na degradação catalítica do PEAD é aquele que decorre em 60 minutos. Para além disso, dos dois catalisadores obtidos com tratamento a 60 minutos, o que revela melhores resultados é aquele em que foi utilizada uma concentração de NaOH de 0,4M. Portanto, de todos os zeólitos dessilicados estudados, o que apresenta uma maior diminuição na temperatura de degradação do PEAD é o catalisador DZ2, preparado com uma concentração de 0,4M durante 60 minutos.

Este estudo deveria ser complementado com a caracterização ácida das amostras, DRX e RMN de estado sólido (Si e Al), de modo a compreender o comportamento destes catalisadores.

4.3 Resíduos de Cabos Eléctricos

Considerando os resultados obtidos com as amostras de PEAD com os vários catalisadores, decidiu-se estudar aqueles que apresentavam melhores resultados com uma amostra de resíduos de cabos eléctricos. Assim, escolheu-se o zeólito original Z e o zeólito dessilicado DZ2.

4.3.1 Degradação Térmica de Resíduos de Cabos Eléctricos

4.3.1.1 Amostra de Resíduos

No gráfico seguinte podem-se observar as curvas obtidas na análise TGA/DSC para os resíduos materiais de cabos eléctricos.

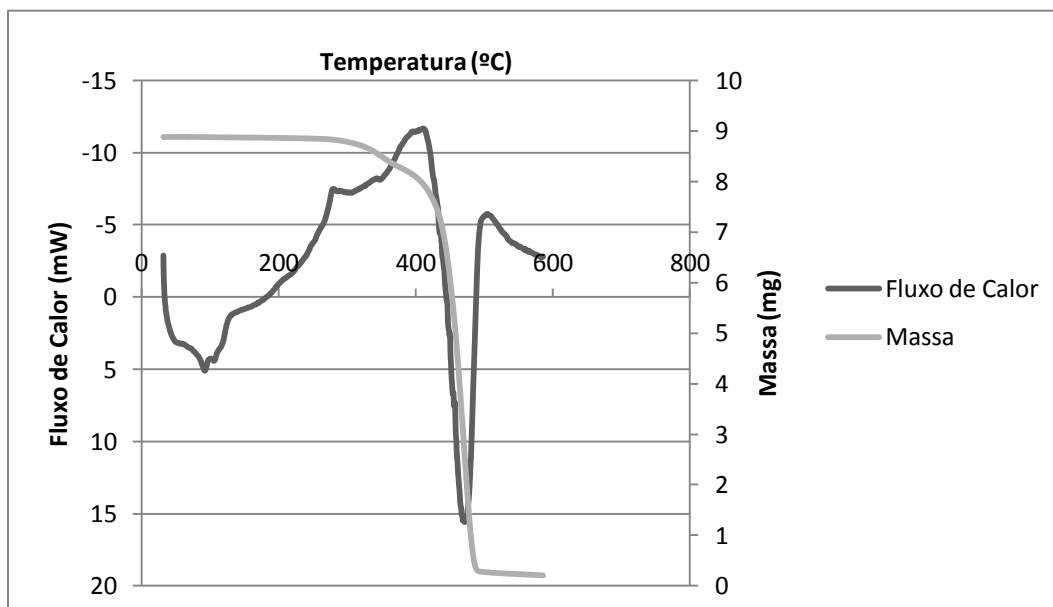


Figura 4.17 - Amostra de Resíduos

Através da observação do gráfico conclui-se que o pico de fusão ocorre num intervalo de temperatura e não numa temperatura específica, o que comprova o facto de estes resíduos serem resultado de uma mistura de vários componentes, como já foi referido anteriormente.

Assim, entre os 60 e os 125°C, aproximadamente, existe material a ser fundido. O polietileno, dependendo da sua densidade, pode fundir entre os 115 e os 140°C, e como estas temperaturas estão incluídas no intervalo de fusão apresentado no gráfico, pode-se concluir que este polímero deverá ser o maior constituinte desta mistura de resíduos. No entanto, como se trata de uma mistura, existem vários compostos que influenciam a temperatura de fusão e, por isso, é difícil definir apenas um valor para o pico de fusão.

Relativamente ao pico de degradação, é possível observar que ocorre aos 468°C, acompanhado de perda de massa. O polietileno de alta densidade puro tem um pico de fusão aos 471°C, ligeiramente diferente do apresentado pelos resíduos, o que vem reforçar o facto destes resíduos de cabos eléctricos serem uma mistura de várias substâncias.

O valor final da massa é diferente de zero, o que demonstra que, apesar de haver degradação de resíduos, esta não é total, uma vez que no fim continua a haver resíduos presentes na amostra que não foram completamente degradados.

4.3.2 Degradação Catalítica de Resíduos de Cabos Eléctricos

4.3.2.1 Amostra de Resíduos com o catalisador Z

No gráfico seguinte estão representados os resultados obtidos da pirólise catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, tendo como catalisador o zeólito Z.

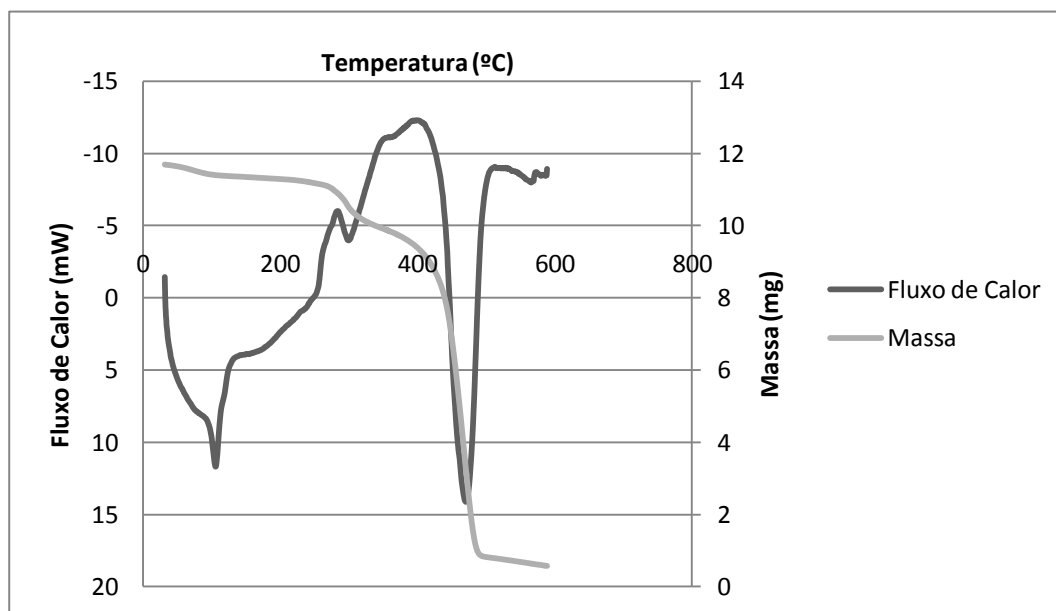


Figura 4.18 - Amostra de Resíduos com o catalisador Z

Observando o gráfico, pode-se constatar que os resíduos apresentam um pico de fusão a 103°C e um pico de degradação a 466°C, acompanhado de perda de massa, como seria de esperar. Contrariamente ao que foi verificado no gráfico anterior, nesta situação, os resíduos apresentam um pico de fusão definido. A justificação para tal pode estar no facto de a amostra não ser homogénea, uma vez que neste gráfico a fusão apresenta um aspecto diferente da fusão dos resíduos sem catalisador.

A massa, como se pode observar, diminui ao longo do tempo, não chegando a atingir o valor zero, pois continua a estar presente na amostra o catalisador Z e alguma massa de resíduos que não foi degradada, uma vez que na degradação térmica de resíduos se verificou que o valor final da massa era diferente de zero.

4.3.2.2 Resíduos e Resíduos com o catalisador Z

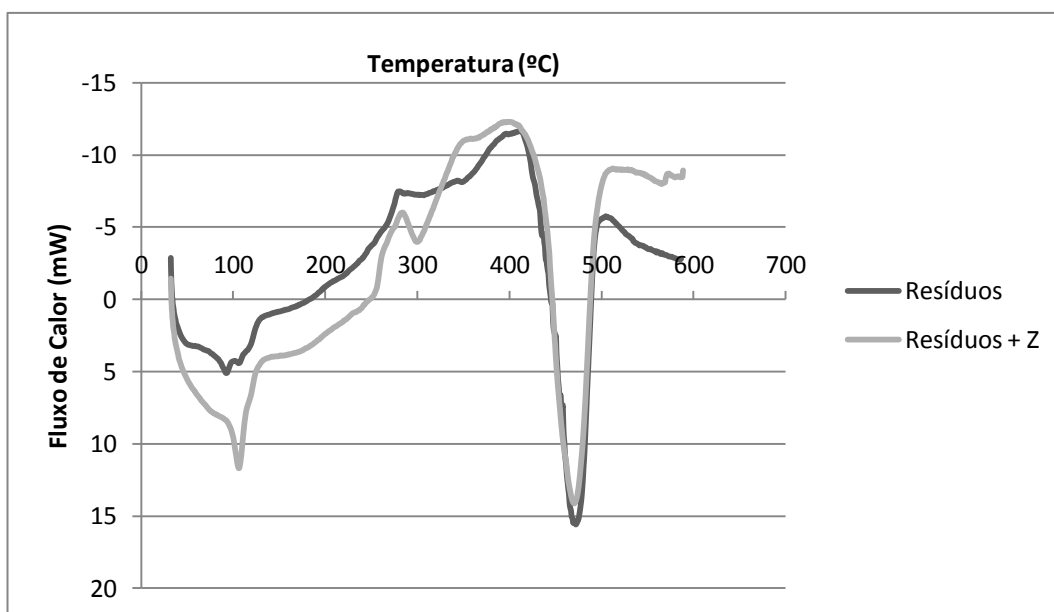


Figura 4.19 - Resíduos e Resíduos com o catalisador Z

Como se pode verificar pela observação do gráfico, a amostra de resíduos com o catalisador Z não apresenta praticamente nenhuma diferença no pico de degradação quando comparada com o pico de degradação da amostra que contém apenas resíduos. A degradação térmica dos resíduos ocorre a 468°C e a degradação catalítica ocorre a 466°C, ou seja, ocorrem as duas praticamente à mesma temperatura. Como tal, verifica-se que o zeólito Z não apresenta grande eficácia na diminuição da temperatura a que se degradam estes resíduos. Isto pode ser justificado pelo facto da mistura de resíduos ter vários compostos, não é só polietileno puro como o utilizado nos ensaios anteriores, e por haver formação de coque, que bloqueia a entrada nos centros activos do catalisador e contribui para a sua desactivação.

4.3.2.3 Amostra do 2º ciclo do catalisador Z com PEAD

Para se perceber melhor se o zeólito foi desactivado realizou-se um segundo ensaio (2º ciclo do catalisador) em que se utilizou PEAD de modo a estudar a actividade de Z com o polímero depois de ter sido usado no ensaio com resíduos.

No seguinte gráfico encontram-se os resultados obtidos para a pirólise catalítica do PEAD com o catalisador Z depois de ter sido utilizado na pirólise dos resíduos.

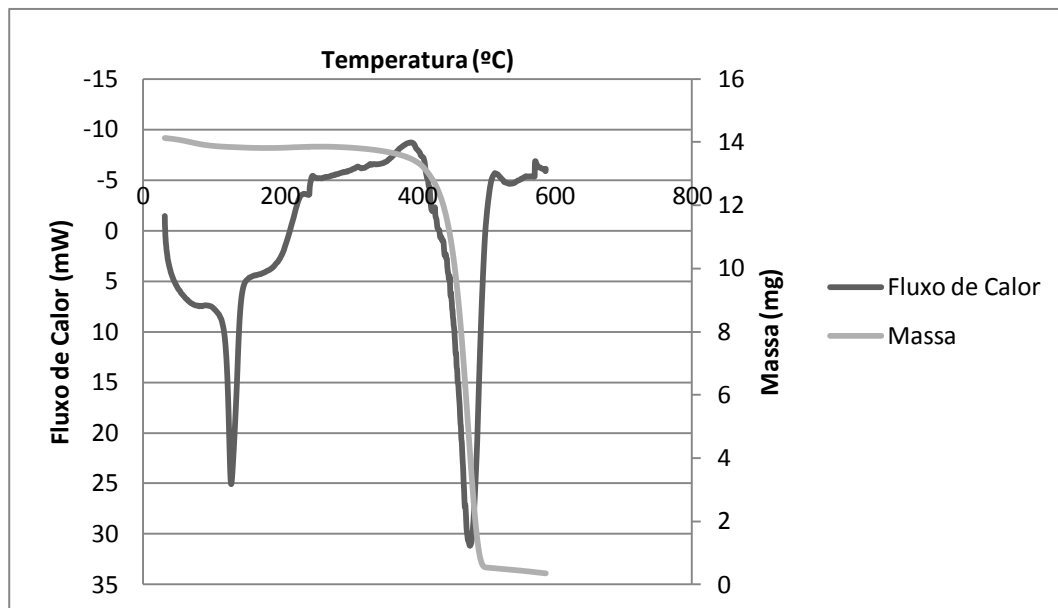


Figura 4.20 - Amostra do 2º ciclo do catalisador Z com PEAD

Analisando o gráfico, verifica-se que existe um pico de fusão aos 128°C, e um pico de degradação do polímero aos 473°C, com perda mássica associada.

4.3.2.4 2º ciclo do catalisador Z com PEAD e catalisador Z com PEAD

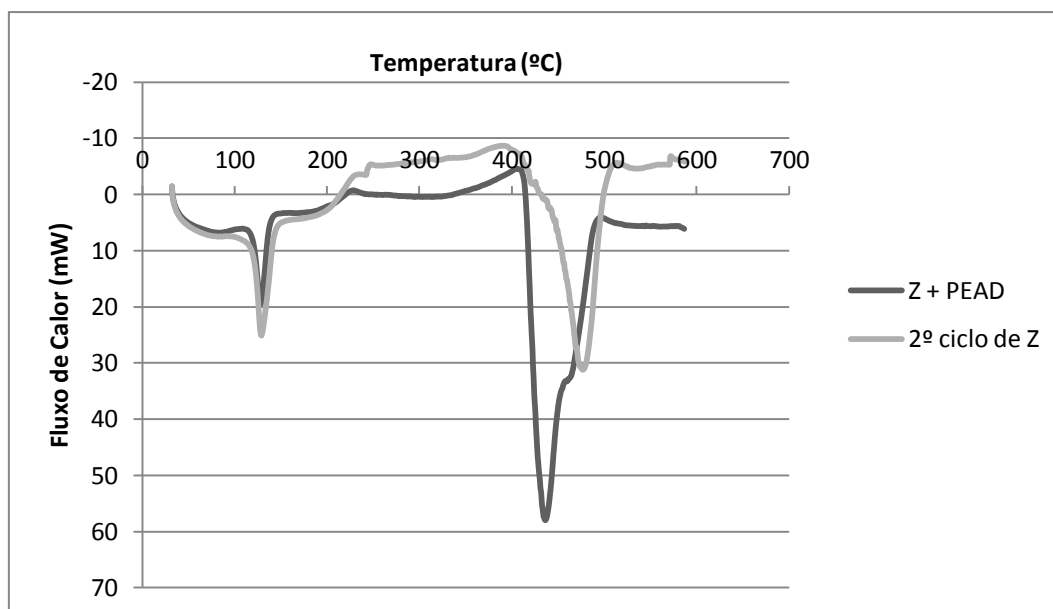


Figura 4.21 - 2º ciclo do catalisador Z com PEAD e catalisador Z com PEAD

Através da observação do gráfico pode-se verificar que o pico de degradação da curva de PEAD com o catalisador Z ocorre a temperaturas mais baixas do que o pico de degradação de PEAD com catalisador Z reutilizado. Isto significa que o zeólito, depois da degradação dos resíduos, perde alguma actividade. De facto, como a temperatura de degradação do PEAD do catalisador Z reutilizado após degradação dos resíduos é de 473°C, semelhante à temperatura de degradação térmica do PEAD (471°C) pode-se concluir que o catalisador desactivou mesmo durante a degradação com os resíduos, o que pode ser explicado pela formação de coque, como já foi referido anteriormente. Assim, apesar do zeólito Z se mostrar um bom catalisador na degradação de PEAD puro, quando se trata da mistura dos resíduos de cabos eléctricos, não apresenta resultados muito positivos.

4.3.2.5 Amostra de Resíduos com o catalisador DZ2

No gráfico seguinte estão representados os resultados obtidos da pirólise catalítica dos resíduos de cabos eléctricos, utilizando o zeólito dessilicado DZ2 como catalisador.

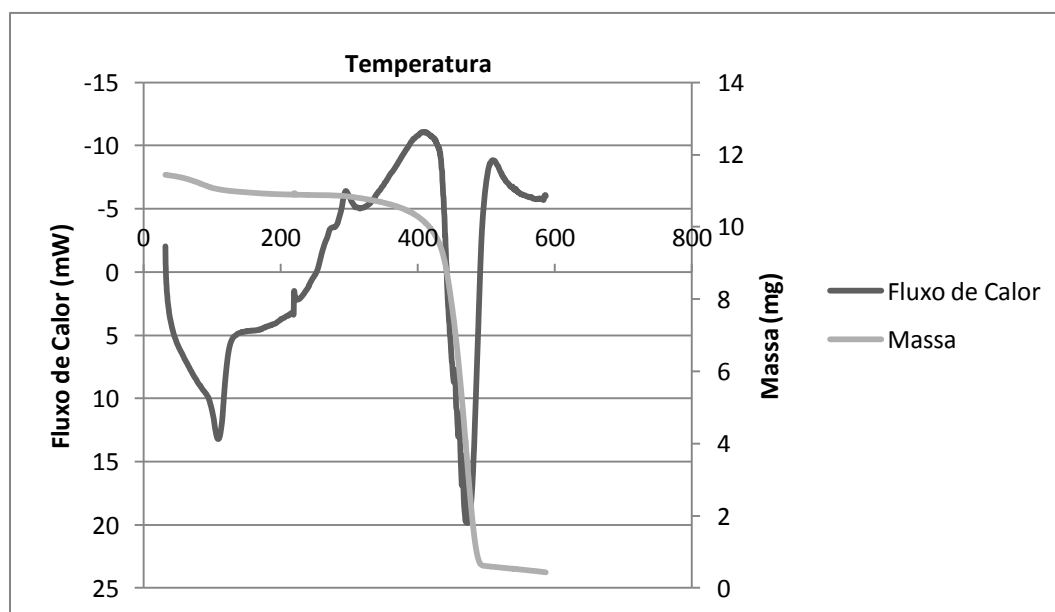


Figura 4.22 - Amostra de Resíduos com o catalisador DZ2

Através da análise do gráfico é possível observar que os resíduos apresentam um pico de fusão aos 106°C. O pico de degradação pode ser considerado como um intervalo de temperaturas, uma vez que na curva obtida se encontram vários picos mais pequenos. Assim, a degradação dos resíduos na presença deste zeólito dessilicado inicia-se por volta dos 453°C e vai até aos 470°C. Tal pode dever-se ao facto de o catalisador não ser muito homogéneo e apresentar centros activos diferentes, como já foi referido anteriormente.

A massa, como se pode observar, diminui ao longo do tempo, não chegando a atingir o valor zero, uma vez que continua a estar presente na amostra o catalisador DZ2.

4.3.2.6 Resíduos e Resíduos com o catalisador DZ2

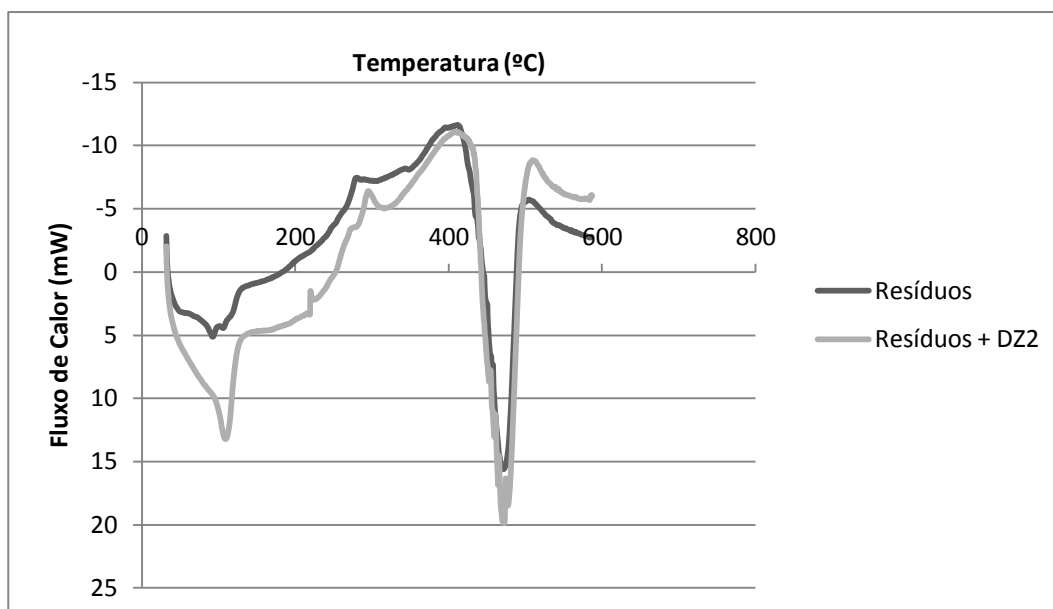


Figura 4.23 - Resíduos e Resíduos com o catalisador DZ2

Com base na observação do gráfico, pode-se verificar que o pico de degradação da amostra de resíduos com catalisador DZ2 que apresenta maior relevância, ou seja, o maior e mais definido, tem um valor de 470°C, o que é muito próximo do valor do pico de degradação térmica dos resíduos, 468°C. Também se verifica que as duas curvas apresentadas no gráfico, na zona de degradação, são praticamente coincidentes, ou seja, as duas amostras apresentam valores muito próximos. Isto demonstra que o zeólito dessilicado DZ2 não provoca uma grande diminuição no pico de degradação dos resíduos, não sendo por isso um catalisador muito eficaz neste tipo de amostra. O facto de o DZ2 não revelar resultados muito positivos nesta situação pode estar relacionado com a ocorrência de formação de coque, que pode levar à desactivação do catalisador, e também com tipo de amostra utilizada, uma vez que se trata de uma mistura heterogénea com compostos diferentes e não uma amostra de PEAD puro, como anteriormente.

4.3.2.7 Amostra do 2º ciclo do catalisador DZ2 com PEAD

Para se estudar melhor a possível desactivação do zeólito dessilicado realizou-se um segundo ensaio (2º ciclo do catalisador) em que se utilizou PEAD de modo a estudar a actividade de DZ2 com o polímero depois de ter sido usado no ensaio com resíduos.

No gráfico seguinte encontram-se os resultados obtidos para o 2º ciclo da pirólise catalítica do PEAD com o catalisador DZ2 utilizado na pirólise dos resíduos.

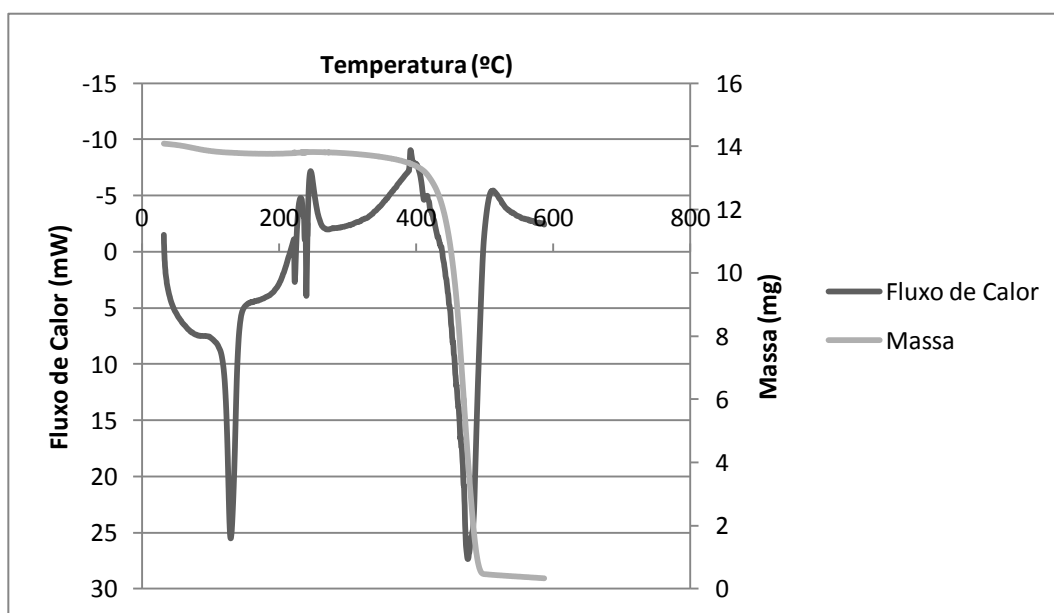


Figura 4.24 - Amostra do 2º ciclo do catalisador DZ2 com PEAD

Observando o gráfico pode-se constatar que, para além dos picos de fusão e degradação que seriam de esperar, surgem também umas flutuações na curva do fluxo de calor, entre os 200 e 300°C. Estes picos podem ser justificados talvez pelo facto de existir a possibilidade de haver oxigénio na amostra, o que pode ter perturbado os resultados obtidos, ou ainda qualquer tipo de artefacto do processo que tenha provocado estas oscilações na curva.

O pico de fusão ocorre aos 129°C e o pico de degradação acontece aos 473°C, com a respectiva perda de massa associada.

4.3.2.8 2º ciclo do catalisador DZ2 com PEAD e catalisador DZ2 com PEAD

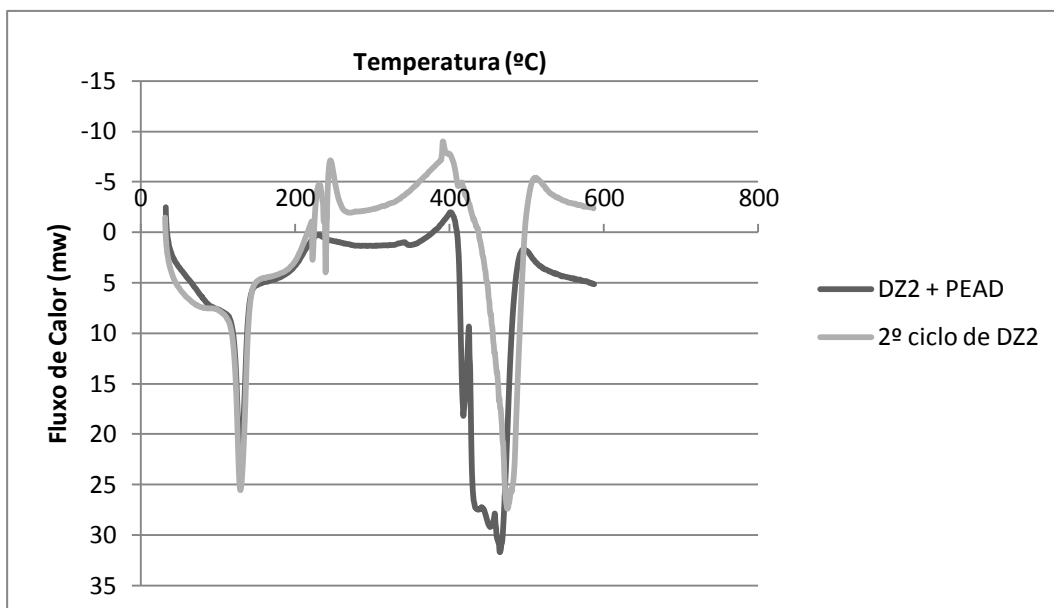


Figura 4.25 - 2º ciclo do catalisador DZ2 com PEAD e catalisador DZ2 com PEAD

Analisando o gráfico, pode-se verificar que o pico de degradação da curva de PEAD com o catalisador DZ2, reutilizado após degradação de uma amostra de resíduos, se encontra a temperaturas mais altas que o pico de degradação de PEAD com DZ2 fresco. Quer isto dizer que, no 2º ciclo de teste, o catalisador já não diminui a temperatura de degradação do PEAD, uma vez que tem o valor de 473°C. O facto da temperatura a que se degrada o polímero ser superior, demonstra que o catalisador perdeu actividade, e visto a temperatura ser tão próxima da temperatura de degradação térmica do PEAD, pode-se mesmo concluir que o DZ2 foi desactivado durante a pirólise dos resíduos. Esta desactivação pode ter sido provocada pela formação de coque, que bloqueia os centros activos impedindo a entrada do polímero, como já foi anteriormente referido. O facto de o zeólito dessilicado ter sido desactivado, pode explicar os resultados pouco favoráveis obtidos na degradação catalítica da amostra de resíduos de cabos eléctricos.

5. Conclusões

Neste trabalho estudou-se a influência da dessilicação zeolítica na pirólise catalítica do polietileno, analisando e comparando a actividade de dois tipos de catalisadores, sílicas mesoporosas e zeólitos. Também se testaram os catalisadores que apresentaram melhores resultados na degradação do polietileno com resíduos plásticos (resíduos de cabos eléctricos). Para se realizarem estes estudos, foram feitos ensaios no aparelho de análise de termogravimetria e calorimetria diferencial de varrimento simultâneas (TGA/DSC).

Relativamente à temperatura de degradação do polietileno, verificou-se que era inferior quando se tratava de degradação catalítica e superior quando se tratava da degradação térmica. Ainda assim, nem todos os catalisadores estudados mostraram alterações significativas na temperatura de degradação polimérica.

Dos dois tipos de catalisadores estudados, concluiu-se que aquele que apresentava melhores resultados na pirólise catalítica do polietileno eram os zeólitos, uma vez que são mais ácidos que as sílicas mesoporosas e também apresentam mesoporosidade devido aos tratamentos de dessilicação. No entanto, no grupo de mesoporosos, o que apresentou uma diminuição maior da temperatura de degradação do polietileno foi o SBA Ti500.

No que diz respeito à dessilicação, concluiu-se que influencia a pirólise catalítica do polietileno, uma vez que os zeólitos dessilicados apresentaram diminuições na temperatura de degradação bastante elevadas. Este tratamento, ao alterar a estrutura do zeólito original, faz com que a actividade catalítica do novo zeólito dessilicado se mostre, em geral, mais eficiente no que respeita à diminuição da temperatura de degradação do polímero. Dos zeólitos submetidos às várias condições de tratamento de dessilicação, aqueles que apresentaram melhores resultados foram os que tiveram um tratamento durante um intervalo de tempo mais curto, 60 minutos. E desses, o que se revelou um pouco melhor foi aquele tratado com uma menor concentração de NaOH (0,4M).

Em relação aos estudos da degradação catalítica dos resíduos plásticos de cabos eléctricos, concluiu-se que os catalisadores que se mostraram eficazes no polietileno puro não apresentam resultados muito positivos. Ou seja, quando se trata dos resíduos, que são misturas de várias substâncias, os zeólitos não diminuem praticamente nada a temperatura de degradação dos resíduos, desactivando-se.

6.Perspectivas Futuras

Para trabalhos futuros poderia ser interessante estudar outros zeólitos dessilicados e o mesmo zeólito original, mas submetido a condições de tratamento de dessilicação diferentes. Aprofundar o estudo do zeólito dessilicado que apresentou melhores resultados de modo a perceber porque apresenta na curva de fluxo de calor da análise TGA/DSC, uma zona de degradação do polímero com vários picos e tentar melhorar esse aspecto.

Deveriam usar-se outras técnicas complementares de caracterização, tal como a caracterização ácida, DRX e RMN de estado sólido (Si e Al).

Outro tipo de estudo que também poderia ser feito, útil e necessário, seria o uso de outros catalisadores na degradação catalítica dos resíduos plásticos de cabos eléctricos, como por exemplo o zeólito HZSM-5.

7. Bibliografia

- [1] Joel R. Fried, Polymer Science and Technology, Englewood Cliffs, US: Prentice Hall, cop. 1995
- [2] Fred W. Billmeyer Jr., Textbook of Polymer Science, 3rd Edition, New York: John Wiley & Sons, cop. 1984
- [3] J. S. S. de Melo, M. J. Moreno, H. D. Burrows, M. H. Gil, Química de Polímeros, Coimbra, Imprensa da Universidade de Coimbra, (2004)
- [4] J. Aguado, D. Serrano, Feedstock Recycling of Plastic Wastes, 2nd Edition, UK: The Royal Society of Chemistry, (1999)
- [5] J. W. Nicholson, The Chemistry of Polymers, 3rd Edition, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, (2006)
- [6] G. Scott, Polymers and the Environment, Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry, (1999)
- [7] C. L. Beyler, Marcelo M. Hirschler, Thermal Decomposition of Polymer, Section One, Chapter 7
- [8] Elias, Hans-Georg, An Introduction to Polymer Science, Weinheim, DE [etc.]: VCH, cop. 1997
- [9] Reading Materials for IC Training Modules, Plastics Technology Practice, Industrial Centre, The Hong Kong Polytechnic University, (2009)
- [10] I. Ofoma, Tese: Catalytic Pyrolysis of Polyolefins, Georgia Institute of Technology, (2006)
- [11] Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME), The Plastics Portal
- [12] M. Mohammadzadeh, Tese: Characterization of Recycled Thermoplastic Polymers, University of Bora, School of Engineering, (2009)
- [13] A. L. Andrady, Plastics and the Environment, John Wiley & Sons, (2003)
- [14] Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME), Plastics-the Facts 2013: An analysis of European latest plastics production, demand and waste data, (2013)
- [15] Plastic Waste in the Environment, European Comission DG ENV, Bio Intelligence Service, (2011)
- [16] J. Scheirs, W. Kaminsky, Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels, John Wiley & Sons, (2006)
- [17] D. S. Scoot, S.R. Czernik, J. Piskorz, D. St. A. G. Radlein, Fast Pyrolysis of Wastes, Energy & Fuels, (1990), 407-411
- [18] Association of Plastics Manufacturers in Europe (APME), An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011, (2012)

- [19] C. M. O. Wolski, Tese: Preparação e Caracterização de Nanocompósitos para Aplicação no Setor Elétrico, Universidade Federal do Pará, (2012)
- [20] D. Feldman, A. Barbalata, Synthetic Polymers: Technology, Properties, Applications, London: Chapman Hall, (1996)
- [21] F. M. B. Coutinho, I. L. Mello, Luiz C. de Santa Maria, Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações, Ciência e Tecnologia, 13, nº 1, (2003)
- [22] A. Coelho, I. M. Fonseca, I. Matos, M. M. Marques, Ana M. Botelho do Rego, M. A. N. D. A. Lemos, F. Lemos, Catalytic degradation of low and high density polyethylenes using ethylene polymerization catalysts: Kinetic studies using simultaneous TG/DSC analysis, Applied Catalysis A: General 374, (2010), 170-179
- [23] A. L. Coelho, Tese: Applications of Zeolites and other Acid Catalysts for Liquid Production from Recyclable Plastics, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologias, (2008)
- [24] F. Pinto, P. Costa, I. Guliyurtlu, I. Cabrita, Pyrolysis of plastic wastes 2. Effects of catalyst on product yield, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51, (1999), 57-71
- [25] A. C. R. M. Pardal, Tese: Aplicação de Zeólitos e outros catalisadores ácidos para a Produção de Combustíveis Líquidos a partir de Plásticos Recicláveis, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologias, (2011)
- [26] F. Pinto, P. Costa, I. Guliyurtlu, I. Cabrita, Pyrolysis of plastic wastes 1. Effects of plastic waste composition on product yield, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 51, (1999), 39-55
- [27] H. Bockhorn, A. Hornung, U. Hornung, Mechanisms and kinetics of thermal decomposition of plastics from isothermal and dynamic measurements, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 50, (1999), 77-101
- [28] A. N. García, R. Font, Thermogravimetric kinetic model of the pyrolysis and combustion of an ethylene-vinyl acetate copolymer refuse, Fuel 83, (2004), 1165-1173
- [29] A. G. Buekens, H. Huang, Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes, Resources, Conservation and Recycling 23, (1998), 163-181
- [30] A. K. Panda, R. K. Singh, D. K. Mishra, Thermolysis of waste plastics to liquid fuel A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products – A world prospective, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14, (2010), 233-248
- [31] B. H. Stuart, Polymer Analysis, University of Technology, Sydney, Australia, John Wiley & Sons, (2003)
- [32] J. L. Figueiredo, F. R. Ribeiro, Catálise Heterogénea, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007
- [33] J. A. Conesa, A. Marcilla, R. Font, J. A. Cabellero; Thermogravimetric studies on the thermal decomposition of polyethylene, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 36, (1996), 1-15

- [34] – A. Coelho, L. Costa, M. M. Marques, I. M. Fonseca, M. A. N. D. A. Lemos, F. Lemos, The effects of ZSM-5 zeolite acidity on the catalytic degradation of high-density polyethylene using simultaneous DSC/TG analysis, *Applied Catalysis A: General* 413-414, (2012), 183-191
- [35] J. Hagen, *Industrial Catalysis*, 2nd Edition, Wiley – VCH verlag GmbH & Co. KGaA (2006)
- [36] R. A. van Santen, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Moulijn, B. A. Averill, *Catalysis: an integrated approach*, 2nd revised and enlarged edition, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 123, Amsterdam [etc.]: Elsevier, 2000
- [37] J. F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J. P. Franck, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. Van Landeghem, *Catalyse de Contact – conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels*, Institut français du pétrole, Recherches et témoignages, Paris : Technip, 1978
- [38] C. H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Applied Catalysis A: General* 212, (2001), 17-60
- [39] C. Costa, J. M. Lopes, F. Lemos, F. R. Ribeiro, Relações Quantitativas entre a Acidez e a Actividade Catalítica de Zeólitos, Centro de Engenharia Biológica e Química, Instituto Superior Técnico
- [40] J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and Catalysis*, John Wiley & Sons, (2010)
- [41] A. Chatterjee, T. Iwasaki, T. Ebina, H. Tsuruya, T. Kanougi, Y. Oumi, M. Kubo, A. Miyamoto, Effects of structural characteristics of zeolites on the properties of their bridging and terminal hydroxyl groups, *Applied Surface Science*, 130-132, (1998), 555-556
- [42] V. S. P. Carvalho, Tese: Modificação de estruturas zeolíticas por dessilicação, caracterização da porosidade e da acidez por técnicas de adsorção e catálise, Instituto Politécnico de Lisboa, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2008
- [43] M. Guisnet and F. R. Ribeiro, Zeólitos: um nanomundo ao service da catálise, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004
- [44] Machado, I., Estudos de Reflectância Difusa da Fotoquímica de Cetonas e Tiocetonas em superfícies e nanocavidades, IST, 2006
- [45] Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. *Nature* 359 (1992) 710
- [46] Beck, J.S.; Vartuli, J.C.; Roth, W.J.; Leonowicz, M.E.; Kresge, C.T.; Schmitt, K.D.; Chu, C.T.W.; Olson, D.H.; Sheppard, E.E.; McCullen, S.B.; Higgins, J.B.; Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834
- [47] Naik, B.; Ghosh, N.N. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials, *Recent Patents on Nanotechnology* 2009, 3, 213-224
- [48] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science*, 1998, 279, 548
- [49] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120, 6024

[50] A. S. S. Almeida, Tese: Síntese de Sílicas Mesoporosas Contendo Nanopartículas de TiO_2 e Adsorção de Bases Quinoidais, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2011

[51] Internacional Zeolite Association, Database of Zeolite Structures